



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Académico Profesional de Química

**Síntesis y caracterización estructural de catalizadores
basados en Platina Pt3Cr para cátodo en celdas de
combustible**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Claudia Sofía NUÑEZ PEÑALVA

ASESOR

Aldo Javier GUZMÁN DUXTAN

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Núñez, C. (2016). *Síntesis y caracterización estructural de catalizadores basados en Platina Pt3Cr para cátodo en celdas de combustible*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Académico Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

*Tesis presentada a la Facultad de
Química e Ing. Química de la
Universidad Nacional Mayor de San
Marcos, como parte de requisito para la
obtención del título profesional de
Químico.*

DEDICATORIA

*Dedico este trabajo para mi familia, que
siempre me apoyó en todo. Gracias mamá
Alejandrina, papá Octaviano y hermana
Liliana por siempre apoyarme.*

AGRADECIMENTOS

Agradezco ante todo a Dios, por permitirme cumplir una meta más y poder compartir esta alegría con mi familia.

A mi mamá Alejandrina Peñalva, por ser la madre más fuerte del mundo, gracias mamita por todas tus enseñanzas, tu fuerza, tus palabras y tu apoyo incondicional. Todo este mérito es para ti. Te amo mucho mamita.

A mi papá Octaviano Nuñez, por estar siempre con la familia. Gracias por tus palabras de aliento para alcanzar nuestros sueños. Te amo mucho papito.

A Erica Liliana Nuñez, mi querida hermanita, quien siempre estuvo a mi lado apoyándome, compartiendo alegrías, tristezas, triunfos, etc. Te amo mucho Poshita, siempre serás mi hermanita.

A Miguel Luna. Gracias amor por estar siempre apoyándome, por compartir tantos momentos juntos, siempre saliendo adelante. Te amo mucho.

A la Universidad Nacional de San Marcos que me acogió y me convirtió en la profesional de hoy.

Al Dr. Aldo J. Guzmán Duxtán por aceptar ser mi asesor. Gracias por todo el apoyo en el desenvolvimiento de mi tesis y por todo lo aprendido.

A Lourdes Nieto, asistente de la Facultad de Química e Ing. Química por ser como una amiga. Muchas gracias por todo su apoyo durante mi vida universitaria. Te quiero mucho.

Agradezco a todos mis profesores de la Facultad de Química e Ing. Química quienes me dejaron sus enseñanzas para seguir creciendo profesionalmente. Siempre les estaré agradecida.

A todos mis compañeros con quienes durante mi vida académica compartí buenos y malos momentos. Gracias por su apoyo, amigos.

A USAQ por ser parte de mi vida profesional; permitiéndome conocer, aprender y compartir con mis colegas y amigos.

Al grupo de electroquímica del Instituto de Química de Sao Carlos de la Universidad de Sao Paulo por permitirme y facilitarme el uso de los equipos para este proyecto

A la Dra. Joelma Pérez por su apoyo y comprensión en el desarrollo de mi tesis. La estimo mucho.

Al laboratorio Nacional de Luz sincrotrón (LNLS) por la disponibilidad de las medidas de XPS.

“Todo el orgullo de un maestro son los alumnos, la germinación de las semillas sembradas.”

Dmítrí Mendeleiev

INDICE GENERAL

1.	RESUMEN	9
2.	ABSTRACT.....	10
3.	FUNDAMENTO TEÓRICO.....	11
3.1	CELDA DE COMBUSTIBLE	11
3.2	ORIGEN DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE.....	11
3.3	FUNCIONAMIENTO Y TIPOS DE CELDAS	13
3.4	CELDA DE COMBUSTIBLE DEL TIPO DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEMFC).....	17
3.5	MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES	19
3.6	CATALIZADORES	20
3.7	REACCIÓN DE REDUCCIÓN DEL OXÍGENO (RRO)	22
3.8	CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA RRO	24
3.9	SÍNTESIS DE CATALIZADORES	26
3.10	MÉTODO DE POLIOL.....	26
3.11	CURVAS DE POLARIZACIÓN	26
3.12	POTENCIOSTATO	29
4.	OBJETIVOS	31
5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
5.1	PREPARACIÓN DEL CATALIZADORES	32
5.2	SÍNTESIS DEL CATALIZADOR PT_3CR/C POR EL MÉTODO POLIOL MODIFICADO.....	32
5.2.1	Catalizador pt_3cr/c comercial etek	33
5.2	CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CATALIZADORES	33
5.2.1	Espectroscopía de Rayos x por Energía Dispersiva (EDX).....	33
5.2.2	Espectroscopía de rayos x (drx)	34
5.2.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (xps)	34
5.2.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	35
5.3	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	36
5.3.1	Test en celda unitaria.....	37

5.3.2	Stripping de CO.....	38
6.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	39
6.1	CATALIZADORES	39
6.2	CARACTERIZACIONES FÍSICAS.....	39
6.2.1	Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).....	39
6.2.2	Difractometría de Rayos-x (DRX).....	40
6.2.3	Microscopía Electrónica de Transmisión	43
6.2.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos x.....	45
7.	CONCLUSIONES	53
8.	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	54

1. RESUMEN

La energía cumple un factor importante en la sociedad, pues contribuye con los avances científicos y tecnológicos. En vista de que las principales fuentes de energía del país causan una gran contaminación al medio ambiente al liberar gases contaminantes como SO_2 , CO_2 y CO que derivan de la oxidación de carbono, se busca una nueva alternativa de fuente de energía que cause menos daño al medio ambiente, presentándose como una nueva opción las celdas de combustible; dispositivos electroquímicos capaces de transformar la energía química en energía eléctrica, aprovechando las reacciones de reducción y oxidación. Aunque esta nueva fuente es una buena alternativa para ofrecer energía eléctrica, también presenta algunas desventajas que están siendo estudiadas para mejorar el rendimiento de la celda, como –por ejemplo– mejorar la reacción de reducción de oxígeno, lo cual implica la mejora de los catalizadores del cátodo. Teniendo en cuenta este problema se plantea estudiar los catalizadores basados en platino con la finalidad de optimizar el rendimiento de las celdas de combustible. Para este estudio se obtuvo un catalizador de $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ mediante la síntesis de poliol depositados en carbono Vulcan® XC-72, con la finalidad de mejorar la reacción de reducción del oxígeno. La caracterización física del catalizador fue realizado a través de técnicas como difracción de rayos, energía dispersiva de rayos X, absorción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Para los estudios electroquímicos fueron realizados curvas de polarización en la celda unitaria utilizando membrana de Nafion®115, alimentadas con H_2 en el ánodo y O_2 /aire en el cátodo, a diferentes temperaturas y presiones. Para la determinación del área activa se utilizó el método de *stripping* CO. El tamaño de partícula para el catalizador fue de 3,0 nm y la relación de átomos del Pt y Cr es de 3 a 1, respectivamente. El área superficial activa para el catalizador sintetizado fue de 483 cm^2 mientras para el comercial fue 1029 cm^2 por electrodo. A pesar de presentar una mayor superficie, el catalizador comercial ETEK comparado con el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ sintetizado presentó un mejor rendimiento debido a la presencia de óxidos de cromo según se observó en el XPS.

Palabras claves: *Catalizadores Pt-Cr, Celda de combustible, Reducción de oxígeno.*

2. ABSTRACT

Energy plays an important factor in society; it contributes to the scientific and technological advances. Given that the main sources of energy in the country causing heavy pollution to the environment by releasing polluting gases such as SO₂, CO₂ and CO that are derived from carbon reform, a new energy source option that causes less damage seeks to environment, posing as a new option fuel cells. These fuel cells are electrochemical devices capable of transforming chemical energy into electrical energy, using the oxidation and reduction reactions. These fuel cells today are being widely researched due to possessing high efficiency by providing electric power in comparison with other existing sources. Although this new source is a good alternative for providing electrical power, also has some disadvantages that are being studied to improve cell efficiency, such as improved reducing the oxygen reduction reaction, which involves improving the catalysts cathode. Considering this problem is to study platinum based catalysts in order to improve efficiency of fuel cells. For this study was synthesized catalysts Pt₃Cr Vulcan® XC-72 carbon deposited, in order to enhance oxygen reduction reaction RRO by synthesizing polyol. The physical characterization of the catalyst was performed through techniques such as X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray (EDX), X-ray absorption (XAS), photoelectron spectroscopy excited by X ray (XPS) and electron microscopy transmission (TEM). For the electrochemical studies were conducted polarization curves in the unit cell using membrane Nafion®115, fed at the anode and H₂ O₂ / air at the cathode at different temperatures and pressures. CO stripping method used for determining the active area. The results in terms of size are near both catalysts with a particle size of 3.0 nm and atomic percentages are in the order of 3 to 1 for Pt and Cr, respectively, the active surface area for the catalyst synthesized while it was 483 for the commercial was 1029 cm² per electrode. Although present a good surface commercial catalyst ETEK, it was observed that the Pt₃Cr catalyst synthesized by the method polyol present better efficiency, this may be associated with the Pt₃Cr catalysts prepared by the method of polyol present ligations Pt-Cr-shaped oxides as observed in the XPS making it more stable compared to the commercial catalysts.

Keyword: Pt-Cr catalysts, fuel cell, oxygen reduction.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE

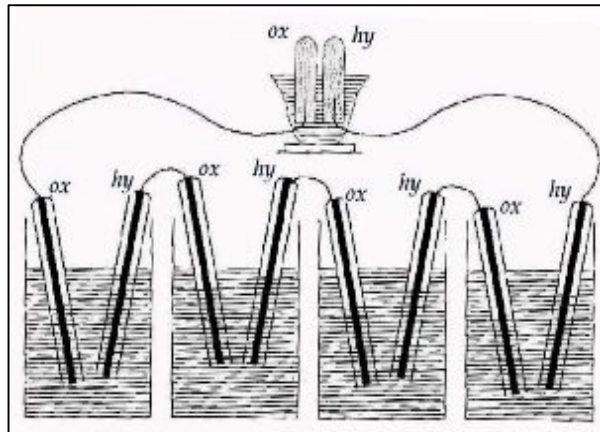
La celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente en electricidad la energía contenida en un combustible. Esta obtención de electricidad –en forma de corriente continua– se lleva a cabo sin la necesidad de ningún proceso de combustión, ya que la oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos diferentes. La conversión electroquímica asegura un elevado rendimiento en el proceso de transformación energética, mayor del que se obtendría de las máquinas térmicas, debido a que estas presentan la limitación impuesta por el ciclo de Carnot.¹

3.2 ORIGEN DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

Fue alrededor del año 1838 que se conoce la existencia de experimentos que afirmaban la posibilidad de establecer una corriente eléctrica entre dos electrodos separados, por un medio adecuado y utilizando determinados elementos catalizadores. La idea original fue del inglés Sir William Robert Grove, abogado y profesor de física, quien publicó en 1839 un documento en el que se describía una pila de combustible formada por un conjunto de pares de electrodos de platino, sumergidos en ácido como se muestra en la Figura. 1. En su experimento, Grove descubrió que se producía una débil corriente eléctrica entre los electrodos de la pila, lo cual era ni más ni menos que el proceso inverso a la electrólisis, que su compatriota Carlisle había empleado tiempo atrás para la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno mediante una corriente eléctrica.² Grove bautizó a su invento como “Pila de gas”, aunque tiempo más tarde fue denominado “Pila de combustible” (Fuel Cell).



Sir William Robert Grove
(1811 – 1896), jurista de
profesión y físico de vocación



Grove usó cuatro celdas grandes, con H_2 y O_2 para producir energía eléctrica que a su vez se podía usar para generar hidrógeno y oxígeno (en la celda superior, más pequeña).

Figura1.-William Grove inventor de la celda de combustible utilizando hidrógeno y oxígeno para la producción de energía eléctrica.

Fuente. <http://www.cienciateca.com/fuelcells.html>

A pesar de todas las ventajas que las pilas de combustible presentaban respecto a las máquinas térmicas, existían una serie de pérdidas que hacían que los primeros convertidores electroquímicos tuvieran un rendimiento muy similar a las máquinas de combustión interna de la época; sin embargo, lo que los científicos desconocían era que dichas pérdidas eran extrínsecas al propio convertidor electroquímico. Este tipo de pérdidas se conocen con el nombre de polarizaciones y dado que resultaba más simple el entendimiento de la cinética química antes que la electroquímica, los científicos optaron por estudiar más la termodinámica que el mecanismo de funcionamiento de las pilas de combustible. Después de esta desviación de la tecnología, a finales de los años 50 se construyeron algunas pilas de combustible que funcionaban correctamente, quedando demostrado que este tipo de dispositivos eran generadores eléctricos silenciosos que permitían reemplazar un proceso de combustión por otro con un rendimiento muy superior al de las máquinas térmicas convencionales.

Los programas espaciales GEMINIS y APOLLO de la NASA utilizaron pilas de combustible alcalinas y de polímeros sólidos para abastecer de electricidad a todos los componentes electrónicos de la nave y de agua a sus tripulantes. Esto fue posible en gran medida gracias a la tecnología de apilamiento de celdas (MEA: Membrana Electrodo Assembly) que utilizaba gran cantidad de catalizador en su construcción como se muestra en la Figura 2. Actualmente se investigan procesos en los que es posible reducir las cantidades del catalizador sin repercutir en la densidad de corriente.

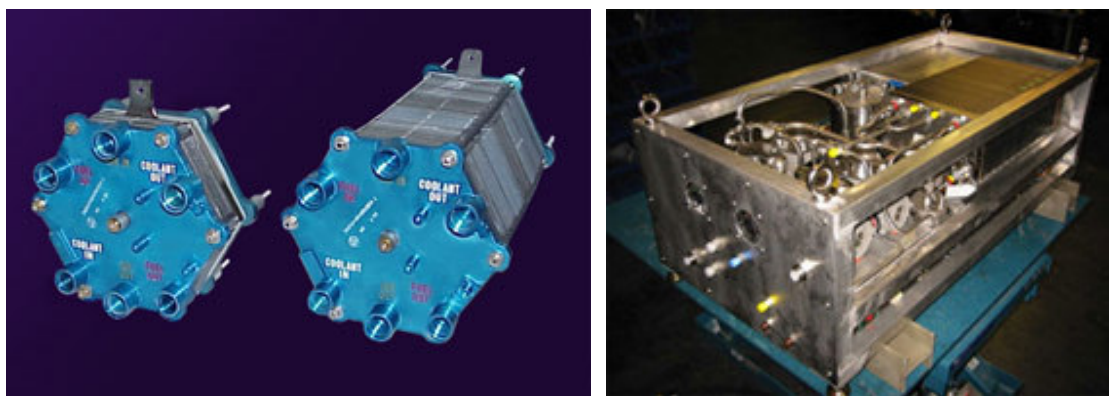


Figura 2.- Celdas de Combustibles de tipo alcalina utilizados en la NASA.

Fuente. http://www.nasa.gov/centers/glenn/technology/fuel_cells.html

3.3 FUNCIONAMIENTO Y TIPOS DE CELDAS

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía contenida en un combustible directamente en electricidad, sin la necesidad de pasar por una combustión previa. Se podría pensar que las baterías normales y de uso comercial son también dispositivos generadores de corriente eléctrica, pero la diferencia principal es que las pilas de combustible mantienen un suministro constante de electricidad siempre que exista aporte de combustible, mientras que las baterías cesan su producción cuando se agotan los reactivos químicos que contienen. Sin embargo, existen baterías que se pueden recargar con electricidad una vez agotadas.

Desde este punto de vista, los motores de combustión actuales podrían ser también considerados como generadores de electricidad, pero esto no sucede de forma directa, sino que la energía contenida en el combustible debe pasar por varias transformaciones antes de convertirse en electricidad. Este proceso se resume en el siguiente esquema:

E. Química→ E. Térmica→ E. Mecánica→ E. Eléctrica

La pila de combustible transforma directamente en electricidad la energía contenida en un combustible mediante un proceso isotérmico que aprovecha la entalpía libre interna del combustible a temperatura de operación.

E. Química→ E. Eléctrica

De este modo, no está afectada por las limitaciones que imponen el segundo principio de la termodinámica y el Ciclo de Carnot. En la Figura 3 podemos observar cómo se da el funcionamiento de una celda de combustible.

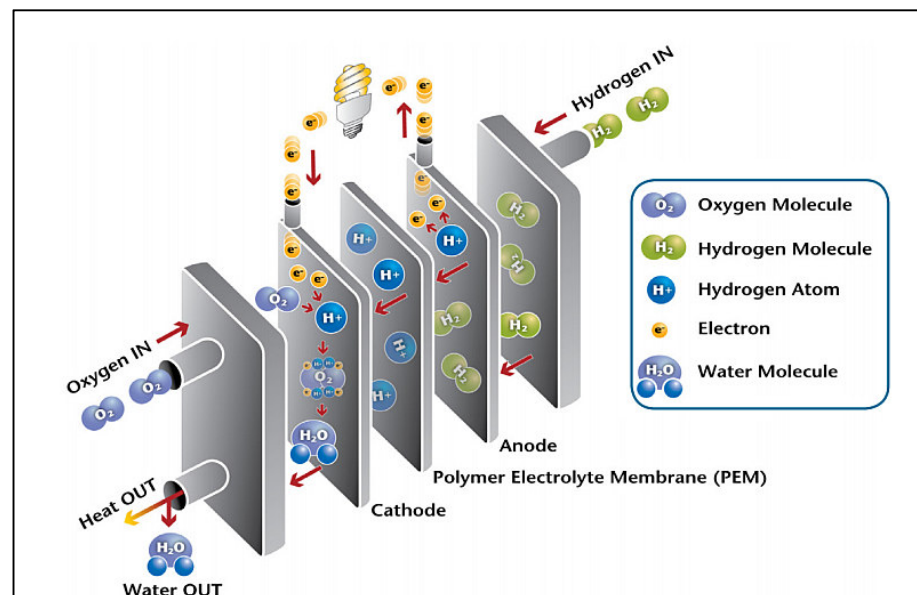


Figura 3.- Funcionamiento de una Celda de Combustible empleando hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante.

Fuente: <http://energydesignresources.com/resources/e-news/e-news-90-fuel-cells.aspx>

Las ventajas de las celdas de combustible en comparación con otros tipos de equipamientos que producen energía son la ausencia de contaminación sonora y de emisiones de gases contaminantes ambientales como SO_2 , NO_2 , CO_2 , CO cuando se utiliza como combustible hidrógeno puro.³

Las celdas de combustible generalmente son clasificadas por el tipo de electrolito utilizado y por la temperatura de operación. Las características de estas celdas de combustible son presentadas en la Tabla 1 según la fuente referida⁴.

En esta clasificación, las celdas de combustible pueden ser de los siguientes tipos:

- 1.- Celdas a combustible alcalinas (AFC)
- 2.- Celdas a combustible de intercambio protónico (PEMFC)
- 3.- Celdas a combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- 4.- Celdas a combustible de carbonato fundido (MCFC)
- 5.- Celdas a combustible de óxido sólido (SOFC)
- 6.- Celdas a combustible de metanol directo (DMFC)

Tabla 1.- Tipo de celdas de combustible, uso del electrolito de trabajo, temperatura de operación, aplicaciones, ventajas y desventajas.

Tipo de celda	Electrolito	Temperatura	Combustible	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
Poliméricas (PEM^a)	Nafion	60-100 °C	H ₂	Transporte Equipos portátiles Electricidad	Baja temperatura, arranque rápido, electrolito sólido (reduce corrosión, fugas, etc.)	La baja temperatura requiere catalizadores caros (Pt) y H ₂ puro.
Alcalinas (AFC)	KOH (aq.)	90-100 °C	H ₂	Militares espaciales	Mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica.	Requiere eliminar el CO ₂ de aire y combustible.
De ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	175-200 °C	H ₂	Electricidad	Eficiencia de hasta un 85% (con cogeneración de calor y electricidad). Posibilidad de usar H ₂ impuro como combustible.	Catalizador de Pt. corriente y potencia bajas. Peso y tamaño elevados.
De carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Li, Na, K	600-1000 °C	H ₂	Electricidad	Ventajas derivadas de las altas temperaturas	Las altas temperaturas aumentan la corrosión y ruptura de componentes.
De óxido sólido (SOFC)	(Zr,Y)O ₂	800-1000 °C	H ₂	Electricidad	Ventajas derivadas de las altas temperaturas El electrolito sólido reduce corrosión, fugas, etc.	Las altas temperaturas facilitan la ruptura de componentes.
Conversión directa de metanol (DMFC)	Nafion	60-100 °C	CH ₃ OH	Transporte Equipos portátiles Electricidad	Combustible líquido, más cercano a la tecnología actual, más las ventajas de las PEM.	

Como hemos descrito, existen numerosos tipos de pilas de combustible. Este estudio se centrará en las pilas PEM (Proton Exchange Membrane) o PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), que traducido al español significan “Celdas de combustible con membrana de intercambio de protones”. Aunque en principio cualquier par combustible-oxidante puede hacer funcionar una celda, este tipo en concreto utiliza el hidrógeno como combustible y el oxígeno del aire atmosférico como oxidante ⁵. Los productos obtenidos de ellas son calor, electricidad y agua como especie neutra residual. El funcionamiento de las pilas PEM se explicará con más detenimiento en el siguiente capítulo.

3.4 CELDA DE COMBUSTIBLE DEL TIPO DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEMFC)

Las PEMFCs, en los años 1960 se tornaron conocidas como celdas de combustible de electrolito de polímero sólido. Su funcionamiento es de la siguiente manera:

- 1.- Se suministra hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo.
- 2.- Cuando el hidrógeno en forma de gas llega al ánodo, éste se disocia en protones y electrones. Para que esto pueda llevarse a cabo es necesaria la presencia de un catalizador, cuya misión es la de aumentar la velocidad de las reacciones electroquímicas. El funcionamiento de los catalizadores se explicará con más detenimiento posteriormente.
- 3.- Debido a las características del electrolito, solo los protones son capaces de llegar al cátodo sin la necesidad de recurrir a un circuito eléctrico externo. Son precisamente las propiedades del electrolito las que caracterizan a las pilas de combustible tipo PEM.
- 4.- Los electrones y los protones llegan al cátodo y reaccionan con el oxígeno proveniente del aire atmosférico con lo que se genera vapor de agua, electricidad y calor. El diseño interno de la celda se muestra en la Figura 4.

En las PEMFCs la superficie catalítica es compuesta por el catalizador, generalmente por enlaces metálicos que tienen como base el platino que se encuentra

disperso en carbono de alta área superficial. Esta superficie catalítica se encuentra entre la superficie difusora de gases y el electrolito, la cual es la membrana de nafion.

El ánodo tiene la finalidad de oxidar a la molécula de hidrógeno en protones y electrones. Después en la oxidación del hidrógeno, los protones pasan por la membrana polimérica hasta llegar al cátodo, mientras que los electrones pasan por el circuito eléctrico externo hasta llegar al sistema que se desea alimentar.⁶

El catalizador que se aplica en el cátodo se encarga de reducir el oxígeno para formar agua como producto final. Según se muestra en las reacciones (1) y (2):

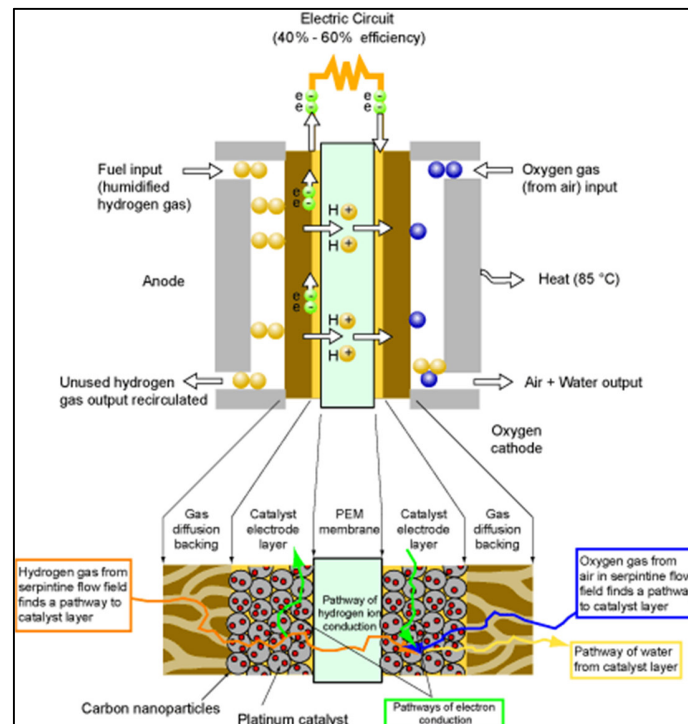
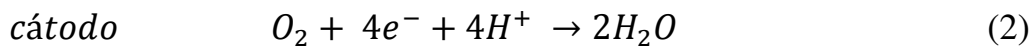
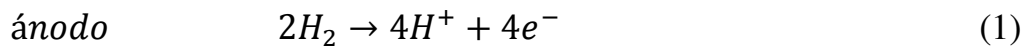


Figura 4.- Representación de una celda de combustible de tipo PEM (*Proton Exchange Membran*)

Fuente: <http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>

3.5 MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES

En general, un electrolito común es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, conllevando a que la solución acuosa sea conductora de la electricidad debido al propio movimiento de los iones. Pero en el caso de las pilas PEM el electrolito usado es un tipo de plástico similar en apariencia a las películas usadas en el ámbito doméstico para envolver alimentos y –como se ha mencionado antes– recibe el nombre comercial de nafion®. Las membranas de este material poseen una extraordinaria estabilidad química y térmica, y soportan la acción de numerosos agentes oxidantes o reductores, así como temperaturas relativamente elevadas.³

El electrolito de las pilas PEM es un tanto peculiar, ya que para el correcto funcionamiento de todo el dispositivo ésta debe mantenerse humedecida en todo momento, de manera que el agua es absorbida por la membrana para que –debido a la estructura química del nafion®– los iones negativos queden retenidos dentro de él, mientras que solo los iones positivos contenidos en la membrana son móviles y libres para llevar carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo.

En las PEM estos iones positivos son iones hidrógeno o protones, de ahí la designación “Membrana de intercambio de protones”. Este movimiento de cargas positivas en una sola dirección dentro de la pila de combustible es esencial para su correcto funcionamiento, ya que sin este circuito formado por la celda, la conexión entre electrodos y la carga permanecería abierta, por lo que no circularía corriente alguna.^{4®}

La membrana de electrolito polimérico es un polímero orgánico sólido compuesto por ácido poli-perfluorsulfónico y, en el caso del nafion®, consta de tres zonas bien diferenciadas:

- _ Una cadena principal de fluorcarbonos (Teflon), repetida cientos de veces.
- _ Cadenas laterales que conectan la cadena.
- _ Grupos iónicos formados por grupos sulfónicos. En la Figura 5 podemos apreciar la estructura del nafion®.

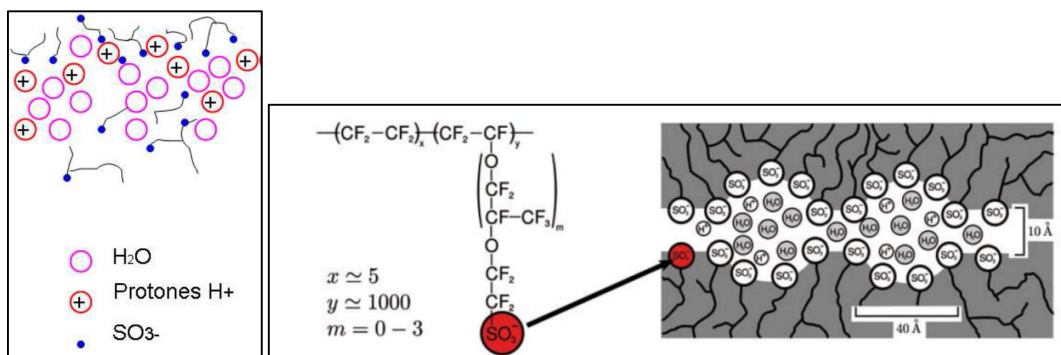


Figura 5.- Estructura de la membrana de nafion® y la circulación de los protones a través de la membrana de nafion®.

Fuente: Revista de seguridad y medio ambiente. Oriol, García-Valls e Giamberini⁷

En cuanto a la deshidratación de la membrana de nafion® es más probable que ocurra en el lado del ánodo debido a la mala distribución del agua trayendo consecuencias en la conductividad, lo cual implica una mayor resistencia iónica y caída óhmica. El funcionamiento de la celda en estas condiciones puede causar daños irreversibles a la membrana; además si la celda tuviera exceso de agua, tiene que ser retirada evitando así bloquear los poros de la capa difusora e impedir el flujo de los gases, limitando su llegada a los sitios activos.⁷

3.6 CATALIZADORES

La química nos dice que usar catalizadores o aumentar la temperatura son posibles soluciones para mejorar la reacción de reducción del oxígeno, ya que es una reacción demasiado lenta. Pero las pilas PEM operan a una temperatura de 80° C, teniendo como solución los catalizadores para aumentar las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción.

También es importante resaltar que el funcionamiento de las PEM está limitado en gran medida por la baja velocidad de reacción que presenta la reducción del O_2 , la cual es 100 veces más lenta que la reacción de oxidación del H_2 .⁸ Este último punto pasa a ser un factor de vital importancia en la fabricación y diseño de las pilas de combustible, ya que se

hace necesario reducir al máximo la cantidad de catalizador, debido a su elevado precio, sin perjudicar por ello el buen funcionamiento del dispositivo.

El platino soportado en carbono es generalmente utilizado como catalizador en el cátodo y ánodo de las PEMFCs debido a su actividad catalítica que presenta para la reacción de reducción de oxígeno y oxidación del hidrógeno. Uno de los mayores problemas para su comercialización es el alto costo del platino y la pérdida de actividad catalítica con el tiempo. Teniendo en cuenta estos factores, los catalizadores de platino enlazados con varios metales de transición son muy utilizados con la finalidad de mejorar la actividad catalítica y reducir el costo.

Respecto a la reducción de oxígeno (RRO), la literatura muestra estudios de catalizadores Pt-M/C que muestran una mejor reacción para la RRO en comparación de catalizadores Pt-M/C. Otro factor importante a ser considerado es la dispersión y la homogeneidad de los componentes de los catalizadores.^{9 10} Tal como se muestra en la Figura 6. Cuanto menor es el tamaño de la partícula, mayor es el área superficial. En la superficie de los catalizadores es más fácil que ocurra la aglomeración, disminuyendo el área activa y consecuentemente el desempeño de la célula.¹¹

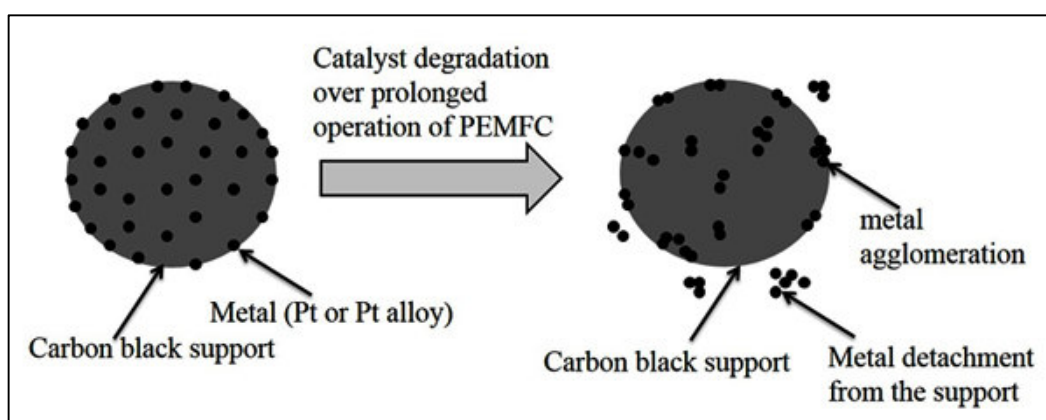


Figura 6.- Representación de la homogeneidad y aglomeración de los catalizadores Pt o aleaciones Pt-M.

Fuente: <http://www.nptel.ac.in/courses/103102015/12>

3.7 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DEL OXÍGENO (RRO)

La reacción de reducción de oxígeno es tal vez la reacción más importante que sucede en la naturaleza. La respiración, la oxidación de los metales, la combustión, son ejemplos de reacciones de principal interés no solo en la naturaleza sino a nivel tecnológico, ya que parten de la reducción del oxígeno. En nuevos dispositivos, como las celdas de combustión y las baterías de Litio-aire, se aprovecha la reducción de este elemento para realizar trabajo eléctrico.¹²

La RRO en medio acuoso ácido se da principalmente por dos mecanismos: uno que involucra la transferencia de cuatro electrones, que generalmente se denomina reducción directa o disociada y entrega como producto de la reacción agua ¹³. El otro involucra la transferencia de dos electrones, partiendo del oxígeno hasta llegar al peróxido de hidrógeno como producto estable de reacción; éste a su vez puede continuar reduciéndose aceptando dos electrones más hasta llegar al agua. Este segundo mecanismo a menudo se conoce como reducción incompleta o asociativa, ya que la molécula de oxígeno no se divide en la reducción hasta formar peróxido. El mecanismo se logra observar en la Figura 7.

El mecanismo más deseado en la mayoría de las aplicaciones tecnológicas es el que supone la transferencia de los cuatro electrones (Ecuación 1)

I) Mecanismo directo o mecanismo 4-electrones:



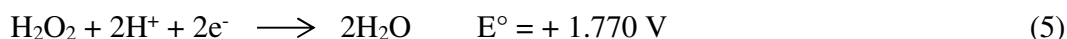
Ya que éste entrega como producto de reacción agua, lo cual es deseable. Además de entregar la mayor cantidad de trabajo eléctrico por molécula de O₂, aún no es muy claro cómo se da la transferencia de los cuatro electrones en un mecanismo detallado, siendo varias las propuestas que se han realizado en torno a este tema; teniendo en cuenta que la forma en la que se da la reacción está altamente influenciada por la superficie sobre la cual se da además de las condiciones del medio de reacción.¹⁴

El mecanismo asociativo, implica la formación de peróxido que es un compuesto muy reactivo lo cual puede arruinar las membranas biológicas y los dispositivos en los cuales se lleva a cabo esta reacción (Ecuación 4):

II) Mecanismo del peróxido o mecanismo de 2-electrones:



Siendo que el peróxido de hidrógeno puede ser reducido en una etapa posterior:



o sufrir una descomposición química según:

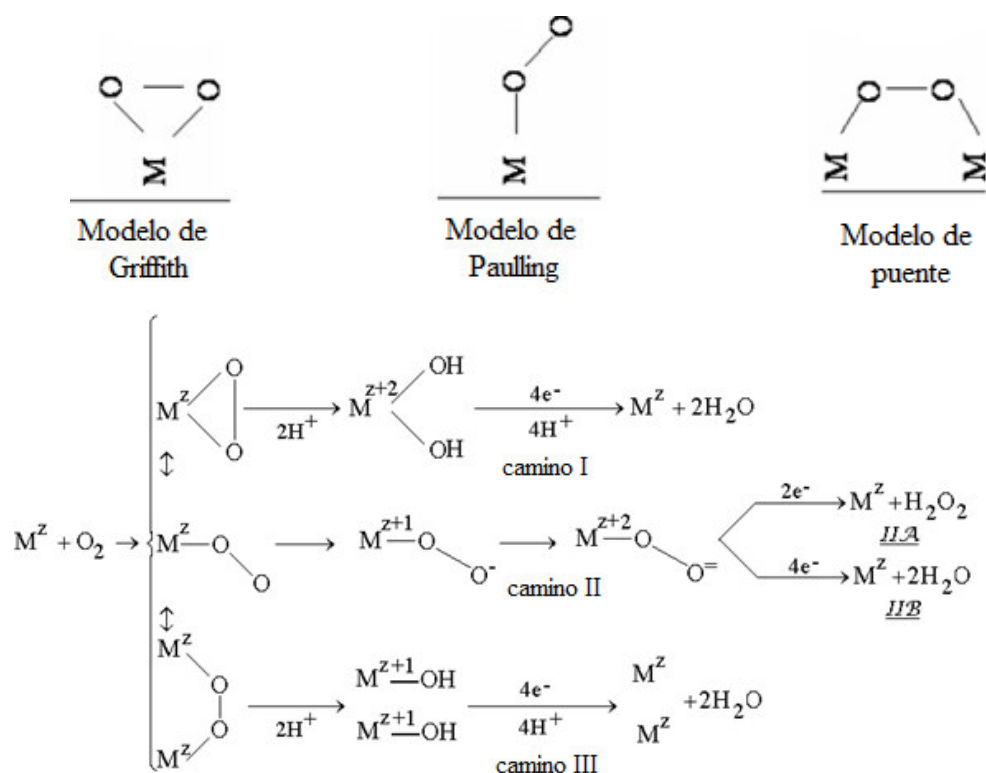


Figura 7.- Esquema general de reactividad del oxígeno en disolución ácida, mostrando todos los caminos posibles para la reacción.

Fuente: Adaptado de Tarasevich, et al.¹⁵

A pesar de su alta espontaneidad, el problema que presenta la reducción de oxígeno radica en la gran cantidad de energía que hay que suministrarle a la molécula para la activación del doble enlace (498 kJ/mol), lo que hace que esta reacción esté cinéticamente impedida [19]. Para solucionarlo, los seres vivos han desarrollado varias rutas enzimáticas por las cuales reducen el oxígeno de forma eficiente; proceso que se engloba en la respiración. A nivel tecnológico existen investigaciones para el desarrollo de catalizadores que aceleren a niveles apropiados la reacción, aunque sigue siendo un campo abierto.

Para que las PEMFCs y DMFCs, así como en las baterías litio-aire entreguen una cantidad aceptable de trabajo eléctrico, la reacción de reducción debe darse a una velocidad alta; lo que ha hecho que ésta se convierta en la mayor limitante. Una solución para que estas unidades mejoren su eficiencia es el uso de catalizadores basados en platino, ya que es el mejor catalizador para la RRO. Sin embargo, el costo de fabricación asociado a este tipo de catalizadores hace a las celdas de combustión y a las baterías que funcionan con aire una opción económicamente inviable.

En los últimos tiempos, gran parte de la investigación se ha orientado en la búsqueda de nuevos catalizadores para la RRO que no estén basados en el uso de metales nobles o que optimicen su funcionamiento al punto de hacer la reacción lo suficientemente rápida como para ser utilizada en las celdas de combustión y las baterías que funcionan con aire. Además, la comprensión del mecanismo que sigue la reacción en un sistema dado es fundamental para el diseño de mejores catalizadores, tema que se ha abordado con bastante intensidad en las últimas tres décadas.¹⁶

3.8 CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA RRO

Con la finalidad de mejorar el sobrepotencial de oxígenos sobre el platino, catalizadores bimetálicos soportados en carbono tales como Pt-Mn^{10; 17}, Pt-Co^{8; 10; 17}, Pt-Cr^{8; 17; 18}. En muchos casos los catalizadores bimetálicos se han mostrado más activos para la RRO comparados el platino. De manera general las explicaciones más comunes para la mejora de la actividad catalítica son: *i*) distancia interatómica de Pt-Pt favorable; *ii*)

disminución de la vacancia en la banda 5d del platino y *iii*) la adsorción del grupo OH ocurriría –preferencialmente– en potenciales más bajos.

El aumento de la actividad catalítica del platino por adición del cromo es atribuido a dos de estos factores mencionados: cambio de las vacancias en la superficie de Pt-Pt y modificación en la estructura electrónica de la superficie del platino. La formación de enlace Pt-Cr tiende a disminuir el parámetro de red en comparación con el platino puro, siendo este un factor importante para la RRO. Además el metal de transición incorporado disminuye el costo del catalizador en comparación con el catalizador platino puro.

Otro factor importante que se debe considerar en los catalizadores es que estos tengan tolerancia cuando se trabaja con alcohol como combustible en la celda, generalmente ocurre el efecto “*crossover*”, el cual se da cuando el alcohol pasa a través de la membrana polimérica contaminando el compartimiento catódico, lo que genera una pérdida en el desempeño de la celda¹⁹. Ver Figura 8.

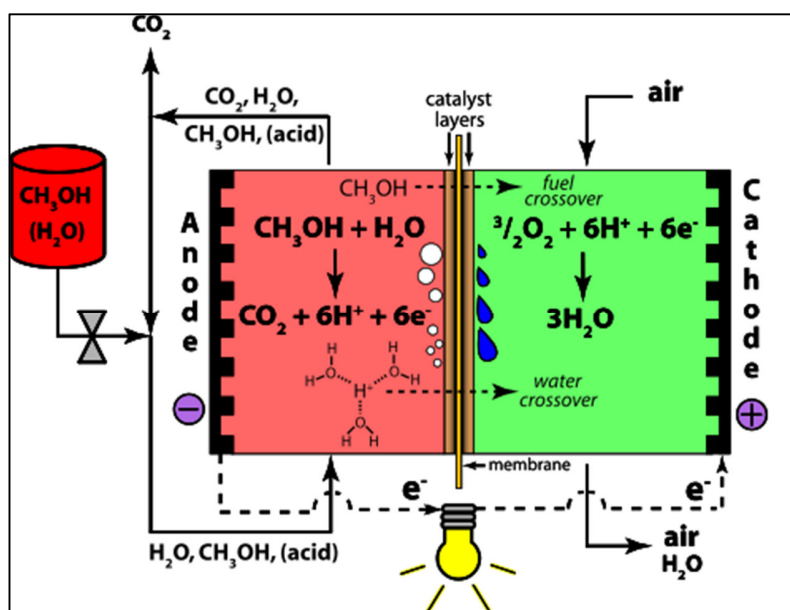


Figura 8.- Efecto “Crossover” paso del alcohol del ánodo hacia el cátodo en la celda de combustible de tipo PEM.

Fuente: <http://clipart-finder.com/clipart/direct-methanol-fuel-cell--methanol-and-water-crossover.html>

3.9 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Para la obtención del catalizador fue utilizado el Método de poliol el cual permite un mayor control del tamaño de partícula permitiendo controlar los parámetros de las síntesis.²⁰

3.10 MÉTODO DE POLIOL

La síntesis de poliol fue descrita por Fievet²⁰, la cual consiste en la reducción de iones metálicos (Co^{2+} y Ni^{2+} , por ejemplo) en medio alcohólico, normalmente por un polialcohol como el etilenglicol. El poliol actúa simultáneamente como solvente, agente reductor y agente protector.

El modelo de reacción general puede ser establecido como una reacción en solución, y posee las siguientes etapas:

- 1) Disolución del precursor metálico en el polialcohol
- 2) Reducción del metal en solución.
- 3) Etapas de nucleación y crecimiento

Sun et al. (2000) propuso una modificación en el método por utilizar el dioctil éter como solvente, 1,2-hexadecanodiol como agente reductor, oleamina y ácido oleico como agente protectores ²¹.

3.11 CURVAS DE POLARIZACIÓN

El valor teórico de una pila de combustible, a circuito abierto, viene determinado por la siguiente ecuación:

Según lo visto hasta ahora, una pila PEM operando por debajo de 100 °C funciona a una tensión de 1.2 V aproximadamente. Sin embargo, cuando se construye y se pone en

funcionamiento el dispositivo, se observa que la tensión obtenida es menor que ésta, incluso a veces considerablemente menor.

La Figura 9, muestra el comportamiento de una pila PEM operando a 40°C a presión atmosférica. Este tipo de curvas reciben el nombre de Curvas de Polarización; y aunque todas siguen un mismo patrón, son diferentes para cada pila.

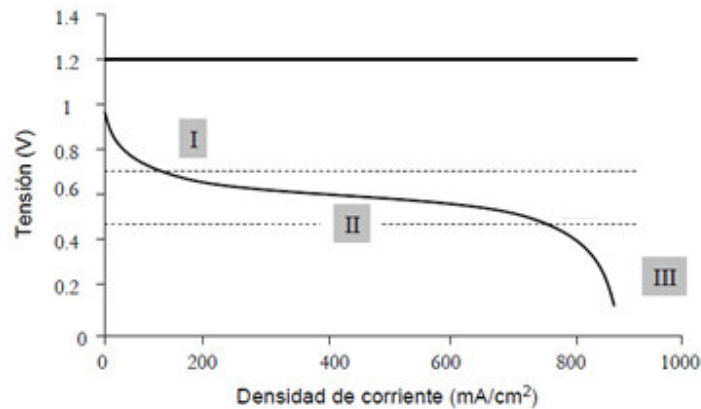


Figura 9 .- Curva de polarización de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones.

Fuente: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000200037&script=sci_arttext

Los puntos clave que describen este comportamiento son los siguientes:

1. A circuito abierto, la tensión es menor que la esperada teóricamente.
2. Se produce una rápida caída de tensión al comienzo de su funcionamiento.
3. Una vez estabilizada, la tensión va cayendo lentamente y de forma lineal.
4. Cuando se demanda gran cantidad de corriente, la tensión cae abruptamente.

La curva de polarización tiene tres regiones bien diferenciadas directamente relacionadas con los puntos anteriores:

- Región I

La tensión a circuito abierto es menor que la ideal. Así mismo, se produce una caída brusca de la tensión cuando empieza a suministrarse corriente. Este comportamiento es típico de las pilas de baja temperatura PEM, siendo este descenso mucho menos pronunciado en las pilas de alta temperatura. Tal y como se explicará a continuación, los aspectos que determinan la forma de esta región son las pérdidas por activación y un fenómeno denominado “Efecto Crossover”.

- Región II

La caída de tensión se puede considerar lineal, lo que sugiere que predominan las pérdidas resistivas u óhmicas.

- Región III

Aquí se observa cómo se produce un nuevo descenso brusco de la tensión, debido fundamentalmente a pérdidas por el transporte de masas.

Por lo tanto, queda claro que en condiciones reales intervienen factores que no se han tenido en cuenta en el análisis inicial y que influyen de manera notable en la tensión de salida de la pilas de combustible.

Estos factores son básicamente pérdidas que suelen denominarse polarizaciones o sobretensiones, siendo fundamentalmente tres:

_ Polarización de activación (η_{act})

_ Polarización óhmica o resistiva (η_{ohm})

_ Polarización de concentración o Transporte de masa (η_{con})

3.12 POTENCIOSTATO

Un potencióstato es un dispositivo electrónico (ver Figura 10) que mantiene el potencial de un electrodo de trabajo en un valor constante respecto al electrodo de referencia.

El sistema funciona manteniendo el potencial del electrodo de trabajo a un nivel constante con respecto al potencial del electrodo de referencia mediante el ajuste de la corriente en un electrodo auxiliar. Este equipo es fundamental para los modernos estudios electroquímicos con sistemas de tres electrodos para las investigaciones de los mecanismos de reacción relacionados con la química redox y otros fenómenos químicos, siendo una de las primeras formas de instrumentación química. Las dimensiones de los datos resultantes dependen del experimento.

En voltamperometría, la corriente eléctrica en amperios se representa frente al potencial eléctrico en voltios. En una coulombimetría potencióstática se representan los coulomb totales pasados (carga eléctrica total) frente al tiempo en segundos, incluso a través de las medidas experimentales corriente eléctrica (en amperios) frente al tiempo. Esto se hace para demostrar que el experimento se está acercando a un número esperado de coulomb.

La mayoría de primeros potencióstatos funcionaban de forma independiente, proporcionando los datos de salida a través de una huella física. Los Potencióstatos modernos están diseñados para interactuar con un ordenador personal y operan a través de un paquete de software especializado. El software automatizado permite al usuario cambiar rápidamente los experimentos y las condiciones experimentales. La importancia del ordenador consiste en que permite que los datos sean almacenados y analizados con mayor eficacia, rapidez y precisión que con los métodos históricos.

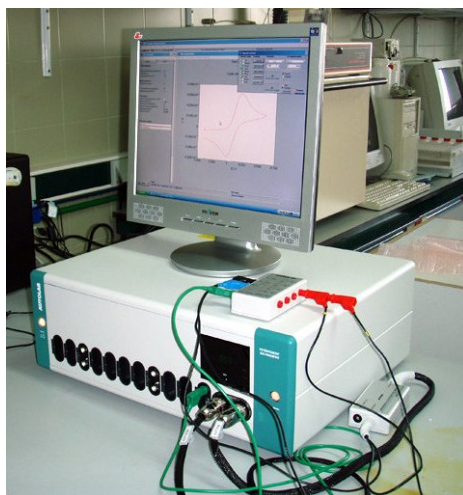


Figura 10.- Potenciostato del Instituto de Química de Sao Carlos utilizado para las medidas electroquímicas

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Sintetizar y determinar la actividad catalítica del catalizador ($\text{Pt}_3\text{Cr/C}$).

4.2 Objetivos Específicos

- Síntesis del catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ soportadas en carbono vulcan® XC-72R por el método poliol.
- Caracterización estructural y morfológica del $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ aplicando las técnicas de (DRX, TEM, EDX y XPS).
- Determinación del área superficial del catalizador empleando la técnica del "*stripping*" de CO.
- ✓ Determinación del rendimiento de la actividad catalítica de los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ por técnicas electroquímicas.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores metálicos soportados en carbono con tamaño nanométricos es uno de los aspectos más importantes en la tecnología de los procesos electroquímicos. Estos metales se encuentran dispersos sobre soportes de alta área superficial para maximizar la superficie accesible del componente activo, dado que la velocidad de reacción química es –generalmente– proporcional a la cantidad de sitios activos superficiales. Actualmente, los catalizadores metálicos soportados son utilizados en numerosos procesos.

Para alcanzar el objetivo es importante que los eletrocatalizadores puedan alcanzar un alto grado de dispersión del metal sobre la superficie del carbono soporte. Para ello es importante desenvolver metodologías que permitan el control del tamaño de las partículas del catalizador para la obtención de catalizadores nanométricos con una estrecha distribución de tamaño. Los métodos utilizados para sintetizar nuestros catalizadores fueron por el método de poliol modificado.

5.2 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ POR EL MÉTODO POLIOL MODIFICADO

Este método consiste en adicionar en un balón de tres bocas, los precursores acetil acetonato de platino (Sigma-Aldrich® 97%), acetil acetonato de cromo (Sigma-Aldrich® 97%), 1,2-hexadecanodiol (Sigma-Aldrich®) y 15 ml de dioctileter (Sigma-Aldrich®), posteriormente el sistema fue colocado en agitación y con flujo de argón durante 10 minutos; y el sistema fue llevado a una temperatura de 110°C en la cual fueron adicionados los protectores 5 mL de ácido oleico y 5 mL de oleilamina. Seguidamente la temperatura del sistema fue elevada hasta 298°C, dejado en reflujo durante 30 minutos; se esperó hasta enfriar a temperatura ambiente, obteniendo así la mixtura de las partículas, para luego ser centrifugada durante 15 minutos a 5000 rpm con hexano y etanol.

Las nanopartículas de Pt_3Cr suspendidas en hexano fueron transferidas para un matraz que contenía una suspensión de carbono Vulcan® XC-72R (el cual fue previamente tratado a 850 °C durante 4 horas en atmosfera de argón) en isopropanol y esa suspensión fue mantenida en agitación magnética por 12 horas. Después de la incorporación el catalizador fue filtrado con etanol, acetona y agua por lo menos 3 veces. Finalmente, el catalizador fue llevado a la estufa para el secado a una temperatura de 80°C por dos horas. Obteniendo finalmente el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$.

5.2.1 Catalizador $\text{pt}_3\text{cr/c}$ comercial etek

Para realizar el estudio de nuestro catalizador sintetizado $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$, se utilizaron como referencia el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ comercial proveído por la empresa ETEK que contiene 20% de metal y una proporción atómica entre el cromo y platino de (1:3.) para realizar un estudio comparativo referente a nuestro catalizador sintetizado.

5.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas empleadas para la caracterización física de los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ sintetizado y comercial fueron: espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), análisis de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

5.2.1 Espectroscopía de Rayos x por Energía Dispersiva (EDX)

La técnica de EDX permitió determinar las composiciones atómicas entre el metal cromo y el platino, las proporciones másicas aproximadamente. El equipo utilizado para el análisis fue un espectrofotómetro (Zeiss-Leica 440) con detector de SiLi.

EDX, proporciona información acerca de la composición química de las partículas, ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones, se generan rayos X que

pueden ser detectados. El espectro de EDX se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo (minutos), permitiendo identificar y cuantificar los diferentes (transmisión o de barrido y a microscopio de rayos X).

5.2.2 Espectroscopía de rayos x (drx)

La técnica de DRX fue utilizada para determinar las características estructurales del catalizador PtCr₃/C, esta técnica permitió saber si se incorporó el segundo metal (Cr) formando enlaces con el Platino. Además, permitió determinar el tamaño medio del cristal, parámetro de red y la distancia interatómica del Pt; para ello se utilizó un difractómetro (Rigaku® - ULTIMA IV), los difractogramas fueron obtenidos en un intervalo de 2θ entre 20° y 100°, con velocidad de barrido de 1°min⁻¹ y la longitud de onda utilizada para la radiación fue de CuK α (1,5406 nm); generado a 40 kV y 20 mA.

El principio básico de esta técnica es incidir el haz de rayos X, que es reflejada por un plano del cristal y por la variación del ángulo seleccionándose la longitud de onda.

Como las ondas reflejadas en planos del cristal deben pasar dos veces a través del espacio entre los planos, la ecuación 5 se torna en la ecuación de Bragg, ecuación 6.²²

$$n\lambda = d \sin\theta \quad (7)$$

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Bragg}) \quad (8)$$

5.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (xps)

La técnica de XPS es muy utilizada para el análisis de las propiedades físicas de los catalizadores, pues permite determinar los estados de oxidación presentes, como también es posible determinar las energías de enlace de los fotoelectrones que fueron removidos de la superficie. Este análisis fue realizado en la línea de luz SXS del laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS)²³

Los espectros de XPS fueron recolectados utilizando una energía de fotón (E_{ph}) incidente de 1840 eV, ofrecida por el monocromador de cristal duplo de InSb (111).

El analizador hemisférico de electrones (Specs – phoibos 150) fue programado para pasar 20 eV, con un paso de energía de 0,2 eV y un tiempo de adquisición de 200 ms.

La resolución energética global alcanzada fue cerca de 0,3 eV a $E_{ph} = 1840$ eV. La calibración de la energía de los fotones del monocromador fue realizada en la línea K del Si (1839 eV), una calibración adicional del analizador de energía fue posible realizando una hoja de Au patrón (Au 4 *f*). Todas las medidas de XPS fueron realizadas a temperatura ambiente.

5.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El TEM fue utilizado para determinar la morfología y la distribución de tamaño de las nanopartículas Pt-Cr/C, utilizando un microscopio JEOL 2100 200kV, filamento de hexaborato de lantano (LaB6), del Instituto de Química de São Carlos (ver Figura 11). Para este análisis las muestras fueron dispersas en etanol y seguidamente fueron colocados en el ultrasonido por 2 minutos y después depositadas sobre una superficie de cobre recubierta con carbono.

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultra fina y de la imagen obtenidos de los electrones que atraviesan la muestra.

Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces, debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pudiendo mostrar estructuras mucho más pequeñas. Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son:

- **Cañón de electrones.** Que emiten los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico es) creando una imagen aumentada.

- **Lentes magnéticas.** Para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- **Sistema de vacío.** Es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente.** Se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Sistema de registro.** Muestra la imagen que producen los electrones, la cual suele ser un ordenador.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.



Figura 11.- Sistema de un Microscopio Electrónico de Transmisión del Instituto de Química de san Carlos.

5.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las medidas electroquímicas fueron realizadas utilizándose un potenciostato-galvanostato *Autolab* para la medición de las curvas de polarización de las celdas de combustible unitarias.

5.3.1 Test en celda unitaria

Para evaluar el desempeño de las celdas de combustible de tipo PEM utilizando los catalizadores PtCr₃/C fueron realizadas las curvas de polarización empleando una celda unitaria.

La celda unitaria fue constituida por los electrodos de difusión de gas que eran compuestos en dos capas, una capa difusora y una capa de catalizadores. La capa difusora fue compuesta por el tejido de carbono (Panex 30, Zoltek) recubierta por polvo de carbono (Vulcan® XC-72R) y Teflon®. Sobre esta capa fue depositada uniformemente la capa catalizadora compuesta de solución de Nafion® (6,0 %, DuPont) y del catalizador de Pt (para el ánodo) y PtCr₃ (para el cátodo).

Los electrodos (ánodos y cátodos) tenían una carga de 0,4 mg Pt.cm⁻², siendo las áreas de los electrodos igual a 4,62 cm². Para la elaboración del cátodo (PtCr₃/C), se combinó el catalizador sintetizado con una solución de Nafion® (6,0 %, DuPont®) y gotas de alcohol isopropílico; luego la mixtura fue llevada al ultrasonido por 10 minutos y –posteriormente– para la campana hasta evaporar el solvente. En seguida se adicionó el alcohol isopropílico a la mezcla seca hasta obtener una tinta, se pintó uniformemente con auxilio de un pincel sobre la capa difusora y posteriormente se secó en una estufa a 80 °C por 1 hora. De la misma manera el ánodo fue pintado con el catalizador de Pt/C comercial de la E-TEK® (20%Pt/C).

Para armar el conjunto electrodo/membrana (MEA), fueron prensadas las capas catalizadoras (ánodo e cátodo) con la membrana de Nafion® en el medio, a 50 atm y llevado a una temperatura de 125 °C por 2 minuto. La membrana utilizada fue Nafion® 115, con 130 µm de espesura, producida por la DuPont. El MEA preparado fue estudiado a través de las curvas de polarización. Estas medidas fueron realizadas en una estación de test controlando la temperatura, la presión y flujos. Las condiciones del trabajo fueron: para el ánodo se utilizó el gas de hidrógeno siempre a 1 atm, para el cátodo fue utilizado gas de

oxígeno a 1 atm. La temperatura de la célula fue de 70 °C, 85 °C para el ánodo y 75 °C para el cátodo.

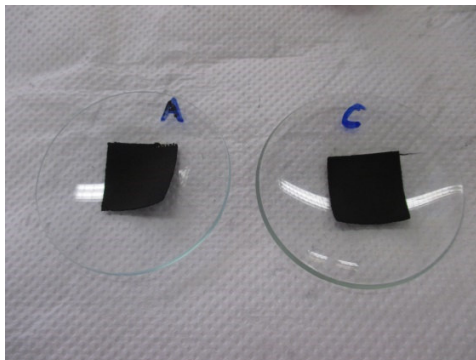


Figura 12.- Electrodo pintados con los catalizadores respectivos para el ánodo Pt/C y en el cátodo PtCr₃/C



Figura 13.- Materiales para el armado de la celda de combustible y la celda completamente armada.

5.3.2 Stripping de CO

Se utilizó el método de "stripping" de CO para la determinación del área activa del catalizador. En esta técnica los catalizadores fueron sometidos a un pretratamiento de 300 segundos de burbujeo de CO y posteriormente 1500 segundos con el gas argón, manteniendo la celda en modo potenciostato en 0,10 V vs ERH (Electrodo reversible de Hidrógeno). Se realizaron 3 ciclos a 10 mV.s⁻¹ de 0,1 a 1,0 vs ERH.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 CATALIZADORES

Los catalizadores estudiados fueron: $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$, sintetizado por el método de poliol y el catalizador comercial ETEK, todos con 20% de metal soportados en carbono vulcan® XC-72R de alta área superficial presentados en la Tabla 2.

Tabla 2 – Tipos de catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ que fueron estudiados en este proyecto

Catalizadores	Obtención	Característica
$\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$	Síntesis de poliol	Polvo más fino en comparación al comercial
$\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$	Comercial ETEK	Polvo fino

6.2 CARACTERIZACIONES FÍSICAS

6.2.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

El catalizador comercial y el catalizador sintetizado por el Método de poliol, fueron analizados por la técnica de EDX para la determinación de la composición atómica entre el platino y el cromo en el catalizador. Para ello fueron analizadas tres regiones diferentes de la pastilla, obteniendo así tres datos para cada muestra. En la Tabla 3 son presentados los resultados de las composiciones de los catalizadores.

Según los análisis, se observó que las proporciones atómica están próximas al valor nominal, diferenciándose en un 5%; así mismo se logró observar para los catalizadores comerciales ETEK.

Tabla 3 – Resultados del EDX, composición atómica, porcentaje total de metal en el catalizador para las diferentes proporciones entre el platino y el cromo en los catalizadores sintetizado y comercial.

Material Preparado	% atómica Pt-Cr	Síntesis
Pt ₃ Cr/C	69:31	ETEK
Pt ₃ Cr/C	74:26	Poliol

6.2.2 Difractometría de Rayos-x (DRX)

En la Figura 14 se muestran los difractogramas de rayos X del catalizador sintetizado con el método de poliol, así como para el catalizador comercial ETEK de Pt y Cr.

En la figura mencionada, se presenta una comparación de los difractogramas de rayos X de los catalizadores Pt₃Cr/C sintetizado y el catalizador comercial, con respecto al catalizador Pt/C comercial. El estudio comparativo se realizó con base al pico (220) del catalizador Pt/C, en el cual se observó un ligero desplazamiento del pico para el catalizador sintetizado Pt₃Cr/C, lo cual indica que hubo poca incorporación de un segundo metal a la estructura *cfc* del platino. Este hecho hace que se produzca una contracción de la red cristalina del platino. Por otro lado, para el catalizador comercial si hubo un desplazamiento significativo. La contracción de la red del platino es dependiente del tamaño del segundo metal incorporado. En este caso, el cromo presenta un menor tamaño que el platino y al ser incorporado en la red del platino disminuirá el tamaño de la arista entre dos platinos, llevando así a obtener una contracción de la red reticular, lo cual indica formación de enlace entre los metales de Pt y Cr. Para el catalizador Pt₃Cr/C sintetizado por el método de poliol también se puede apreciar un pequeño desplazamiento.

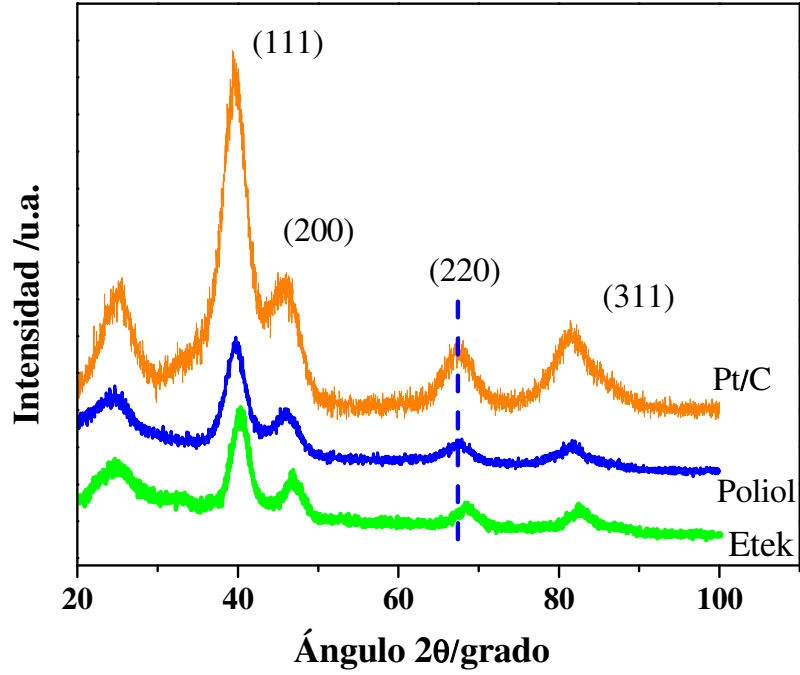


Figura 14– Difractogramas de rayos-X del catalizador Pt₃Cr/C sintetizado por el método de poliol y para el comercial Pt₃Cr/C y Pt/C ETEK.

Para determinar el tamaño medio del cristal, se utilizó la ecuación Scherrer ²⁷, descrita en la Ecuación 9. El pico de difracción fue utilizado para la determinación del tamaño medio del cristalito; para ello se consideró el pico (220), el cual es tomado como referencia debido a la baja interferencia que tiene el carbono en ese plano con respecto a los otros planos.

$$d = \frac{0,9\lambda}{\omega \cos \theta} \quad (9)$$

Donde d : tamaño medio del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación incidente del rayo X (1,5406 Å), ω es el ancho de la media altura del pico de difracción, aproximada por una gaussiana (en radianes) y θ es el ángulo correspondiente a la reflexión de Bragg.

A partir de los análisis de los difractogramas de rayos X, fue posible calcular el parámetro de la red de la enlace, tamaño medio del cristalito, la distancia entre Pt-Pt y el grado de enlace.

El parámetro de red de los materiales (a_{exp}) fue determinado por la Ecuación 10.

$$a_{exp} = \frac{\lambda\sqrt{2}}{\sin\theta} \quad (10)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X y θ es el ángulo correspondiente a la reflexión de Bragg (del pico 220). Para determinar la distancia interatómica entre dos átomos de platino en la estructura fcc se utilizó la Ecuación 11.

$$d_{fcc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{exp} \quad (11)$$

El grado de enlace fue determinado utilizándose la Ley de Vegard ^{28; 29}, Ecuación 11. Esta ley permite a partir de una relación lineal obtener una composición química para un enlace completamente relajado, basado en una regla empírica para una temperatura constante, entre las constantes de la red cristalina y la concentración de los elementos constituyentes. ³⁰

$$a_0 (A_{1-X}B_X) = a_0^A(1 - X) + a_0^BX.$$

(11)

Donde, $a_0 (A_{1-X}B_X)$ es el parámetro de la red experimental del catalizador bimetálico en este caso Pt Cr, a_0^A es el parámetro de la red de platino pura, a_0^B : parámetro de la red teórico del segundo metal Cr asociado el platino y X sería la fracción de enlace (considerando la corrección de acuerdo con la proporción atómica entre los metales). Los resultados estimados por DRX para los catalizadores están mostrados en la Tabla 4.

El parámetro de red para platino pura utilizada en los cálculos para la determinación de enlace fue a_0^{Pt} : 0,3927 nm ³¹ y el parámetro de red utilizados para Pt₃Cr fue (0,3873). Estos valores fueron obtenidos a partir del programa Crystallographica Search-Match®.

Tabla 4 – Tamaño medio de cristal (d), parámetro de red (a_{exp}), distancia interatómica (d_{fcc}) y grado de enlace (X_{Pt-Cr}) para Pt₃Cr/C

Catalizadores	Comercial/ Síntesis	d / nm	a_{exp} / Å	d_{fcc} / Å	X_{Pt-Cr}
Pt	ETEK	2,8	3,932	2,80	-
Pt ₃ Cr	ETEK	2,6	3,885	2,74	19,2
Pt ₃ Cr	poliol	2,4	3,916	2,78	5,1

Para el catalizador sintetizado por el método de poliol los tamaños del cristal están en el orden de 2,4 nm y bien próximos al valor obtenido para el catalizador comercial.

En un intento de querer obtener un catalizador más limpio se logró realizar un tratamiento térmico al catalizador sintetizado, provocando un aumento del tamaño de partícula para el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$, lo que generalmente sucede a temperatura altas ^{32, 8}; ya que las partículas tienden a juntarse formando partículas mayores. En este caso, la combinación de una temperatura de 230° C y la atmósfera oxidante, contribuyeron para el crecimiento de la partícula.

El método de la preparación de los catalizadores tiene un papel importante en el tamaño de los catalizadores. En general los resultados muestran el grado de dispersión y el área específica de los materiales de Pt incrustadas en el carbono Vulcan® XC-72. ^{33, 34}

6.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión fue utilizada para determinar los rangos de distribución de tamaño de las partículas y evaluar la dispersión del metal en el soporte de carbono. En la Figura 15 (a) y (b) se pueden observar las micrografías y el histograma obtenido para los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ sintetizado por el método de poliol. El rango de distribución de tamaños de partículas presentada por el material fue de 1,8 a 4,4 nm. El tamaño medio de las partículas fue determinado por una curva gaussiana, ajustada al histograma obtenido que mostró un valor medio de 3,0 nm.

La Figura 15 (c) e (d) representan la micrografía y el histograma obtenido para el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK comercial. El rango de distribución de tamaños de partículas presentada por el material vario entre 2,0 a 5,5 nm. El tamaño medio de las partículas fue determinado por una curva gaussiana ajustada al histograma el cual presentó un valor de 3,1 nm.

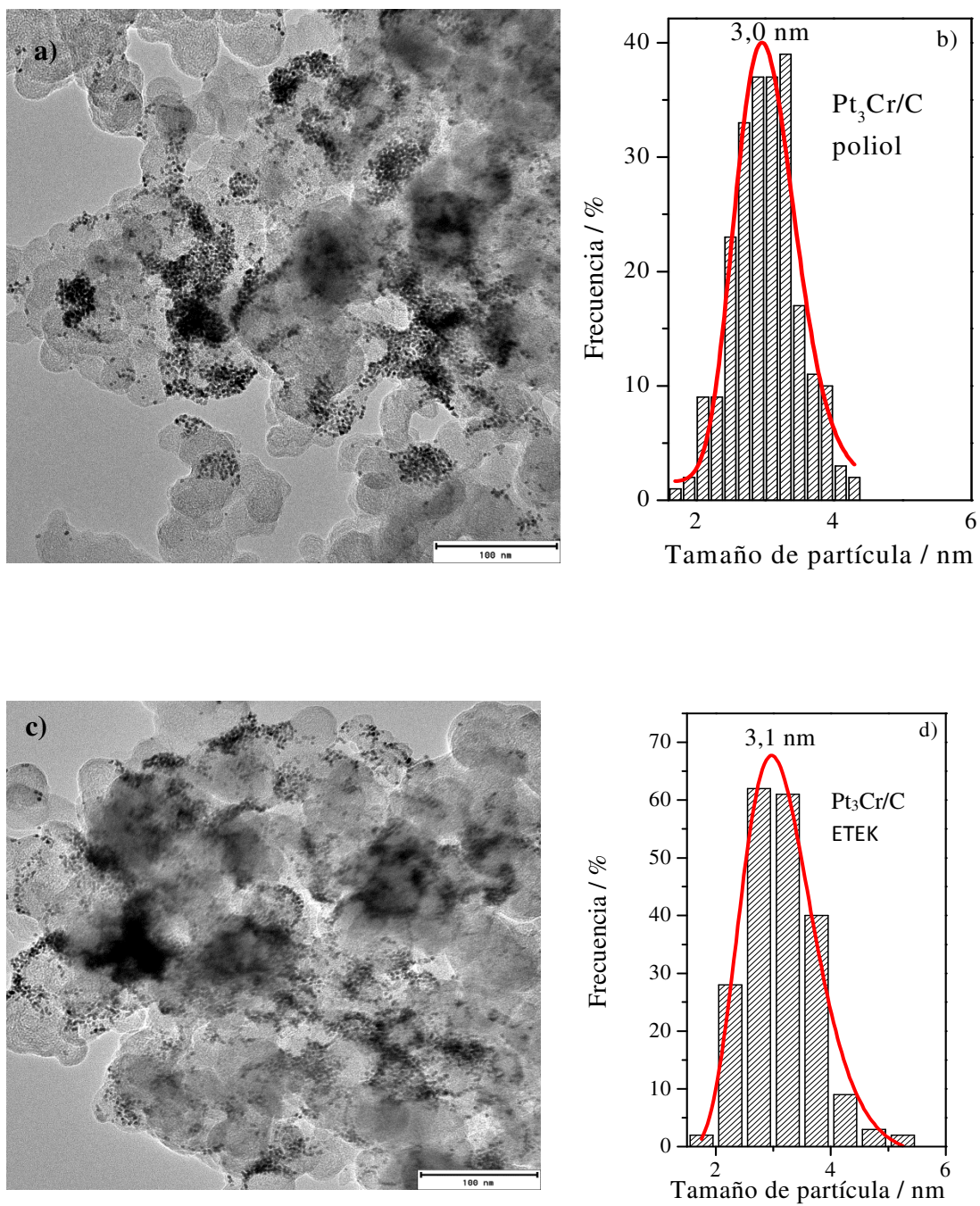


Figura 15– Micrografías electrónicas de transmisión e histogramas para los catalizadores: (a)-(b) Pt₃Cr/C – poliol; (c) y (d) PtCr₃/C- ETEK comercial

6.2.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos x

XPS es una técnica que ofrece informaciones sobre la densidad de estados electrónicos del catalizador metálico. La estructura electrónica de un metal es modificada por la adición de otros metales, pues estos alteran la tensión del retículo cristalino o permiten la transferencia de carga entre los componentes de las ligaciones. Alteraciones en la posición central de la banda ligante pueden provocar cambios en la energía de enlace de los electrones de los niveles internos.

Los datos de XPS permitieron determinar la cantidad de Pt y Cr que están presentes en el catalizador en la forma metálica y en la forma de óxidos, permitiendo evaluar la correlación con las respuestas catalíticas. Para el tratamiento de los datos, fue utilizado el programa CASA XPS, analizando la región de los picos $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$ del platino y $2p_{3/2}$, $2p_{5/2}$ para el cromo.

En la Figura 16 se muestran los espectros del orbital $4f$ del Pt y $2p$ del Cr del catalizador Pt_3Cr/C sintetizado por el método de poliol y el catalizador comerciales de ETEK. Se observa que existe la presencia del platino y el cromo en estado de oxidación cero y en los estados de oxidación (+3) y (+6) para el cromo y (+2) (+4) para el platino.

Los espectros de la Pt $4f$ fueron desplegados en tres dobletes, los cuales corresponden a Pt $4f_{7/2}$ e Pt $4f_{5/2}$ para los diferentes estados de oxidación. La línea con mayor intensidad centrada en $\pm 71,5$ eV corresponde a la Pt de valencia cero, en el estado metálico ligeramente dislocada con relación al valor teórico (71,2 eV) ³⁵; ese desplazamiento es conocido como el efecto de pequeñas partículas y para partículas soportadas en carbono.^{36 37} Las formas iónicas de Pt (OH)₂ y PtO₂ pueden ser atribuidas a las energías de enlace 72,6 y 74,4 eV, respectivamente.³⁵

Las energías de enlace obtenida para los componentes de los picos de la Pt $4f$, los porcentajes atómicos correspondientes para cada señal, son mostrados en las Tabla 5 para los catalizadores Pt_3Cr/C sintetizado por poliol y el comercial ETEK.

Los espectros del Cr $2p$ fueron desplegados en tres dobletes, los cuales corresponden a Cr $2p_{3/2}$ para los diferentes estados de oxidación. Las energías de enlace obtenidos para los componentes de los picos $2p_{3/2}$, los porcentajes atómicos correspondientes a cada señal son

presentadas en la Tabla 6 para los catalizadores Pt_3Cr . La línea con intensidad centrada en ± 575 eV corresponde al Cr de valencia cero, en el estado metálico, la línea ± 577 eV corresponde al Cr (III)/ Cr_2O_3 , la línea ± 579 eV corresponde al Cr (VI)/ (CrO_3) / $(\text{CrO}_4)^{2-}$ / $(\text{Cr}_3\text{O}_7)^{2-}$, todas ligeramente dislocados con relación a los valores teóricos (574,2; 579,2 y 579,2-579,6 eV).^{35; 38}

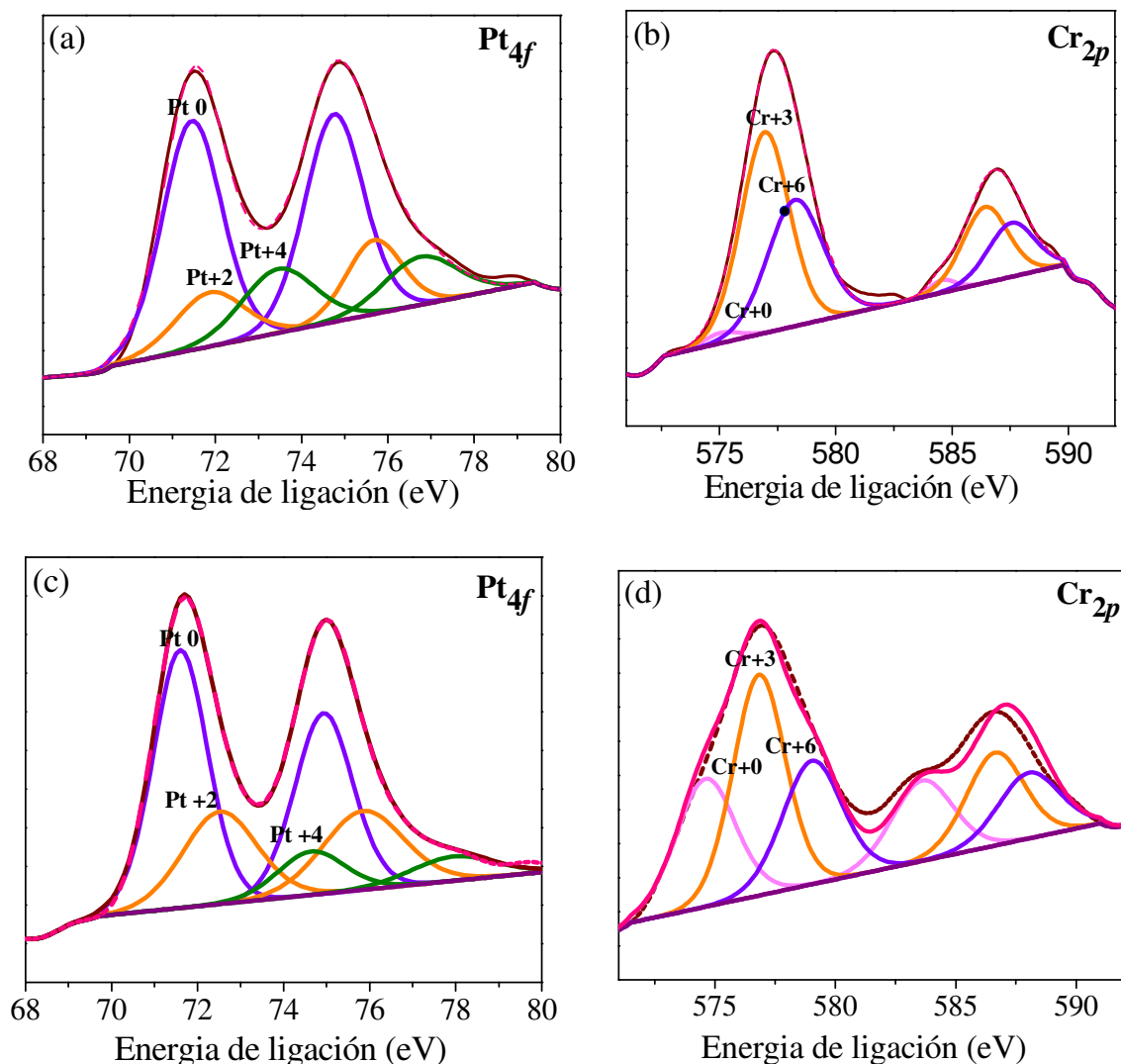


Figura 16– XPS para los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ para Pt 4f e Cr 2p, respectivamente: (a) e (b) método poliol; (c) y (d) comercial ETEK

La concentración de Cr metálico fue mayor para el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ comercial (26%), corroborando estos resultados con la técnica DRX, en los cuales se obtuvo mayor grado de enlace para este catalizador. Para el catalizador sintetizado la concentración

superficial de Cr metálico fue inferior (3%), también siendo corroborado con los resultados de DRX, en el cual el grado de liga varía de 3 a 5%. Lo que indica que el catalizador sintetizado se encuentra preferencialmente en la forma de óxidos de cromo.

Tabla 5 – Energía de enlace de los componentes Pt 4f_{7/2} y porcentajes atómicos de cada señal para los catalizadores Pt₃Cr/C: sintetizado por el método de poliol y el catalizador comercial ETEK.

Pt ₃ Cr/C	Energía 4f _{7/2} e/V	
<i>Especies</i>	<i>poliol</i>	<i>ETEK</i>
Pt ⁰	71,5 (61,74%)	71,6 (55,4%)
Pt ⁺²	71,9 (18,71%)	72,5 (28,9%)
Pt ⁺⁴	73,5 (19,55%)	74,1 (15,7%)

Tabla 6 – Energía de enlace de los componentes Cr 2p_{3/2} y porcentajes atómicos de cada señal para los catalizadores Pt₃Cr/C: sintetizado por el método de poliol y el catalizador comercial ETEK.

Pt ₃ Cr/C	Energía 2p _{3/2} e/V	
<i>Especies</i>	<i>Poliol</i>	<i>ETEK</i>
Cr ⁰	575,6 (3,0%)	575,0 (26,0%)
Cr ⁺³	577,1 (56,3%)	576,7 (46,9%)
Cr ⁺⁶	578,2 (40,7%)	579,5 (27,1%)

6.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

6.3.1 Área electroquímica

Las medidas para la determinación del área electroquímicamente activa fueron realizadas empleando el método de *stripping* de CO, en la configuración de celdas unitaria alimentada con H₂ en el ánodo, utilizando hidrógeno en el ánodo y monóxido de carbono (para las

medidas de *stripping* de CO) y en el cátodo a 25° C, utilizando como electrodo de trabajo el catalizador de interés y como electrolito a membrana de Nafion de espesura 115.

Para la medida de *stripping* de CO, donde se considera una monocapa de CO que se adsorbe en la superficie del catalizador y durante la barradura de potencial, todo el CO sea oxidado utilizándose la relación de que la oxidación de CO adsorbido en 1 cm² de platino envuelve la transferencia de 420 μC .^{49 47}

En la Figura 15 se muestran los stripping de CO de los catalizadores analizados, los cuales fueron utilizados para la determinación del área activa en el catalizador mediante el método de sustracción respecto a la voltametría también realizada al catalizador. Los picos múltiples que son apreciados se pueden relacionar a varios factores que incluyen: estructura de la superficie, distribución de las partículas, agregación y factores electrónicos. Se puede decir respecto a su estructura superficie, que presenta dos áreas catalíticas existentes en la superficie del catalizador, siendo más pronunciada para el catalizador sintetizado poliol que para el catalizador comercial ETEK.

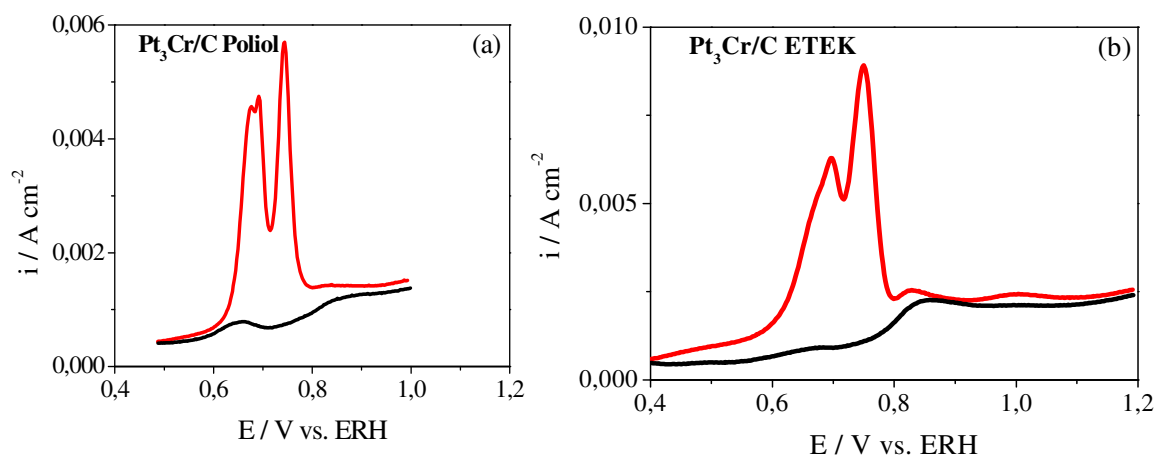


Figura 17. - Curvas obtenidas de la sustracción del 1° ciclo do *stripping* de CO por una línea de base para los catalizadores de Pt₃Cr/C: (a) método do poliol y (b) Catalizadores comerciales ETEK. Con una velocidad de 10 mV.s⁻¹

Tabla 7– Comparación de las áreas superficiales de los catalizadores Pt₃Cr/C, por el método de Stripping.

Catalizadores	<i>Stripping CO</i> Área superficial cm ²
Pt ₃ Cr/C ETEK	1029
Pt ₃ Cr/C poliol	483

Como se puede observar en la Tabla 7, las áreas determinadas por el método de *stripping CO* para el catalizador sintetizado por el método de poliol es muy variado respecto al área del catalizador comercial ETEK que muestra una mayor área superficial.

6.3.2 Test en celda unitaria

Las curvas de polarización fueron obtenidas en celda unitaria alimentada con hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo; así también fue estudiada en varias presiones y temperaturas las cuales permitieron realizar las comparaciones entre el catalizador Pt₃Cr/C sintetizado y los catalizadores Pt₃Cr/C comercial ETEK permitiendo evaluar su rendimiento de la celda de combustible.

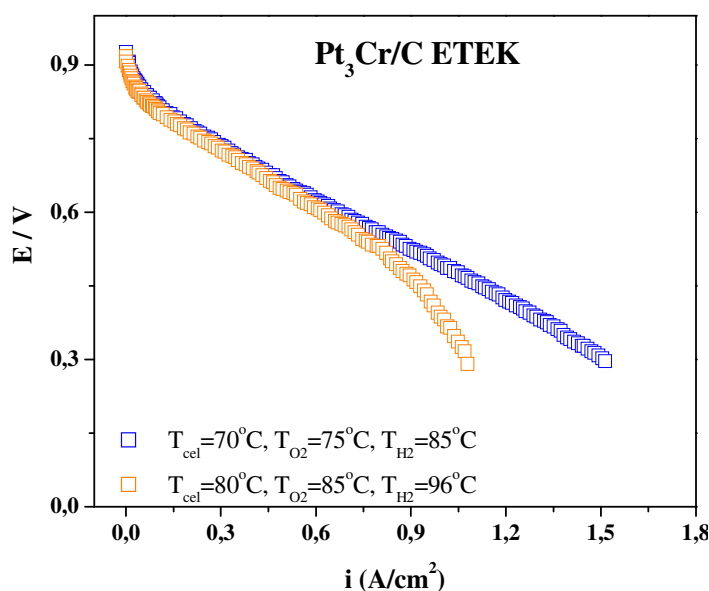


Figura 18 – Curvas de polarización para el catalizador Pt₃Cr/C ETEK, utilizando membrana de Nafion 115, Cátodo: flujo de oxígeno, ánodo: flujo de hidrógeno, condiciones de operación indicada en la figura.

Con la finalidad de substituir en un futuro el oxígeno por el aire del medio ambiente, fue estudiada la influencia de la variación de la presión del gas. La Figura 17 presentan los resultados para los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ poliol y ETEK, respectivamente, utilizando aire en el cátodo con una presión de 1 atm y 3 atm para la realización de las curvas de polarización. Los resultados muestran que ocurre una elevada disminución del rendimiento de la celda cuando se utilizó aire en lugar del oxígeno. Esa caída de potencial es más pronunciada utilizando aire a 1 atmosfera.

Por otro lado, al aumentar la presión –cuando se utiliza aire– ocurre una mejora significativa de desempeño debido al incremento de oxígeno en el flujo del aire.

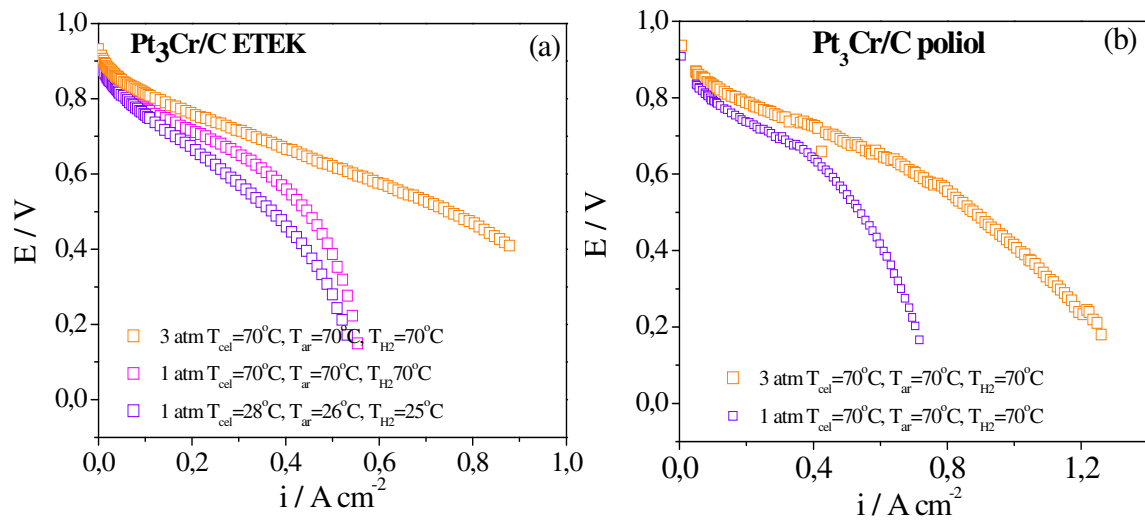


Figura 19 – Curvas de polarización para los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ (a) ETEK y (b) poliol utilizando membrana de Nafion 115, cátodo: aire en 1 atm y (3atm) a condiciones de operación de la celda como se muestra en la gráfica.

La Figura 17 (a) y (b) representan las comparaciones de las curvas de polarización obtenida para los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ preparados y el catalizador comercial de ETEK, utilizando oxígeno y aire en el cátodo, respectivamente. Los resultados de las curvas de polarización mostraron que el catalizador sintetizado por el método de poliol presentó mejor rendimiento en comparación al catalizador comercial ETEK, especialmente cuando se utilizó aire en el cátodo.

Con base en los resultados presentados anteriormente, se utilizó para los demás experimentos la siguiente configuración: i) gas del cátodo: *oxígeno* a 75° C y del ánodo, hidrógeno a 85° C; temperatura de la celda 70 °C ii) gas del cátodo: *aire* a 70° C y del ánodo, hidrógeno a 70° C; temperatura de la celda 70 °C. En ambos casos se utilizó la membrana de nafion 115.

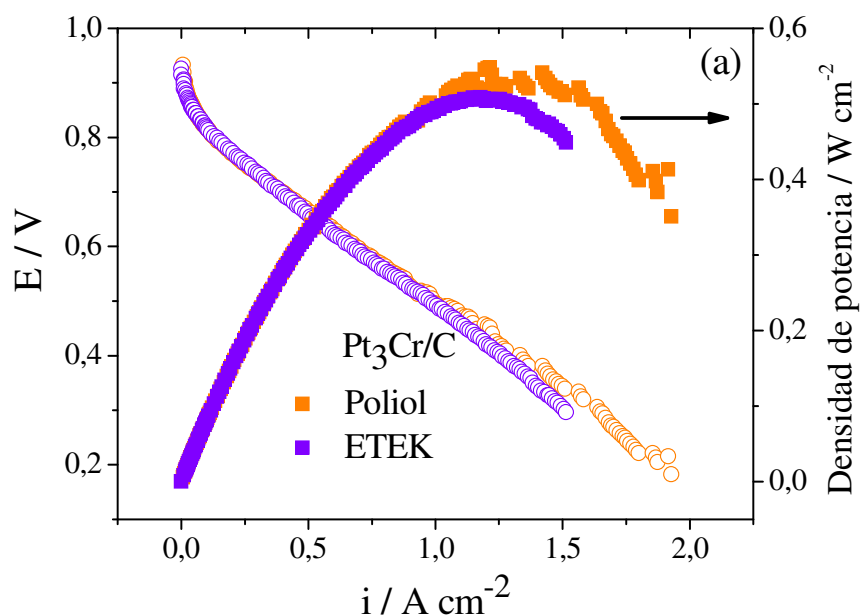


Figura 20 – Curva de polarización para los catalizadores (a) $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK poliol utilizando membrana de nafion 115, gas del cátodo: *oxígeno* (75° C) y en el ánodo: hidrógeno (85° C); temperatura de la celda 70 °C

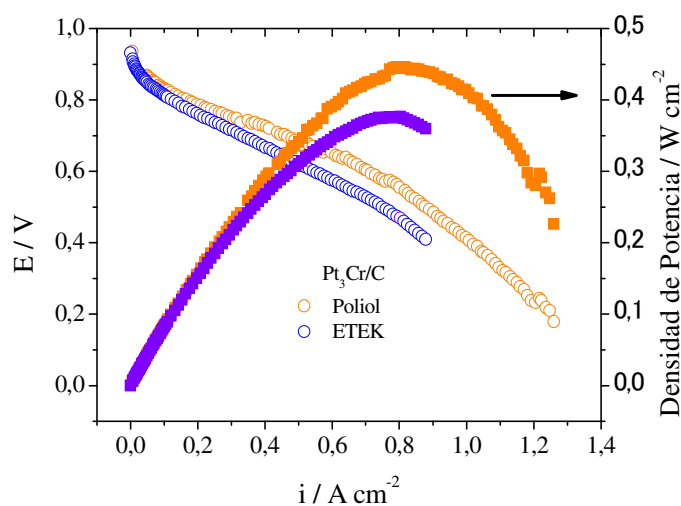


Figura 21 – Curva de polarización para los catalizadores (a) $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK y poliol utilizando membrana de nafion 115, gas del cátodo: *aire* presurizado (3 atm) y temperatura de todo el sistema 70 °C

En las Figuras 18 y 19, se presentan las comparaciones de las curvas de polarización y potencia obtenidas para los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK, poliol utilizando membrana de nafion 115, gas del cátodo: oxígeno y *aire* presurizado (3 atm) con temperatura de todo el sistema a 70 °C. El catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ preparado por el método del poliol presentó el mejor resultado en aire.

La Figura 20 presenta las barras con la comparación de las densidades de máxima potencia obtenidas de las Figura 18 y 19, para los catalizadores utilizando oxígeno o aire en el cátodo. Los catalizadores Pt_3Cr preparado por el método de poliol y comercial presentaron desempeños similares; esto debido a que poseen tamaño de partículas (2,6 y 2,4 nm). Por otro lado, poseen diferente grados de ligaciones, siendo que el cromo en el catalizador poliol se encuentra casi totalmente en la forma oxidada, hecho que se fue demostrado en los resultados de XPS.

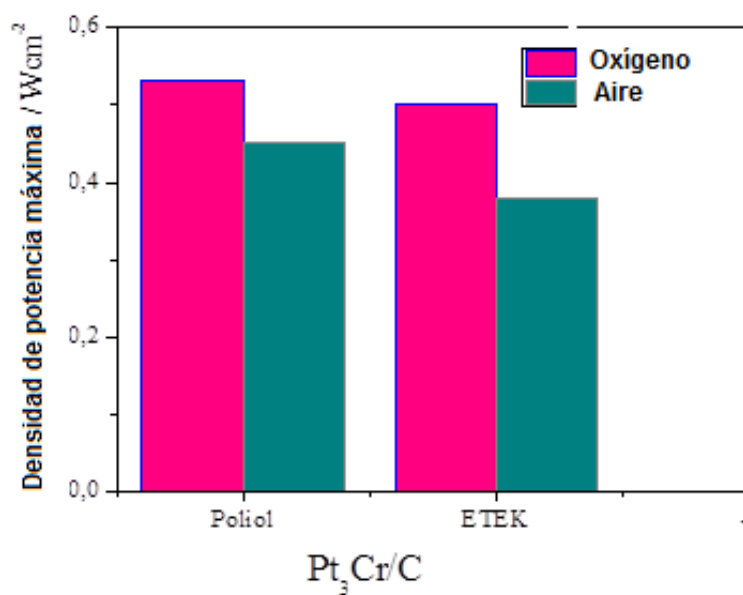


Figura 22– Comparación de la densidad de potencia máxima obtenidas de las curvas de polarización para los catalizadores utilizando oxígeno o aire en el cátodo

7. CONCLUSIONES

- ✓ Se sintetizó el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ por el método poliol, en forma de nanopartículas, con una textura muy fina, con un rendimiento de 80% y un enlace metálico de Pt-Cr de 5%.
- ✓ Se caracterizaron estructural y morfológicamente el $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ sintetizado en la presente tesis así como el comercial ETEK. Aplicando las técnicas de DRX se determinó el tamaño del cristal (2,4 nm de la estructura cristalina del $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$). Por otro lado, con ayuda de la técnica del SEM se logró apreciar que la superficie homogénea del catalizador presentó algunas aglomeraciones en ciertas áreas. Mediante el uso del TEM se logró determinar el tamaño de partícula del catalizador, encontrándose en un rango de 2 a 6 nm, siendo el promedio de 3,0 nm. El XPS mostró que se tiene 5 % de cromo metálico para el catalizador sintetizado y 26 % para el comercial encontrándose también la presencia de óxidos de cromo. Finalmente, mediante el EDX se determinó la relación atómica entre el platino y el cromo siendo 74% y 26%, muy aproximado al valor esperado (3 a 1).
- ✓ Se caracterizó electroquímicamente el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ empleando técnicas de *stripping* de CO para determinación del área superficial que fue 483 cm². Para determinar el rendimiento de la celda de combustible, se realizaron las curvas de polarización; logrando tener un intensidad de corriente de 2 amperios y una densidad de potencia de 0,6 watts.
- ✓ En conclusión, podemos afirmar que el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ (sintetizado por el método de poliol) aplicado en el cátodo de la celda de combustible presenta propiedades muy similares al catalizador comercial, así como un mejor rendimiento basado en las curvas de polarización; esto se explica debido a que los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr}/\text{C}$ contienen óxidos de cromo –según se observó en el XPS– lo cual lo hace más estable en comparación con el catalizador comercial ETEK.

8. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1.- Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A.; González, E. R. Células a combustível Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. Química Nova Na Escola. **2002**, 15, 28-34.
- 2.- Adams, A. M.; Bacon, F.T.; Watson, R.G.T. In Advanced Thermodynamics For Engineers; Mitchell J. Eds. ;Fuel Cells; Academic Press: New York. **1963**; pp 497- 525.
- 3.- Peighambardoust, S. J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuelcell applications. International Journal of Hydrogen Energy.**2010**, 35, 36-52.
- 4.- Götz, H. W.; Linardi, M.; Tecnologia de Células a Combustível. Química Nova. **2000**, 23(4), 9-13.
- 5.- Kordesch, G. S. ; Fuel Cells and Their Applications, VCH: New York, **1996**, 363.
- 6.- Mayandía A. Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico. Tesis, Universidad Carlos III de Madrid, Escuela Politécnica Superior. **2009**.
- 7.- Oriol, G. G.; García V; Giamberini, M. Membranes For Artificial Photosynthesis. Seguridad Y Medio Ambiente. **2012**, 12-15.
- 8.- Jeon, M. K.; Zhang, Y.; McGinn, P. J. A Comparative Study Of PtCo, PtCr, And PtCoCr Catalysts For Oxygen Electro-Reduction Reaction. Electrochimica Acta. **2010**, 55, 318-5325.
- 9.- Perez, J.; Paganin, V. A.; Antolini, E. Particle Size Effect For Ethanol Electro-Oxidation On Pt/C Catalysts In Half-Cell And In A Single Direct Ethanol Fuel Cell. Journal Of Electroanalytical Chemistry. **2011**, 654,108-115.
- 10.- Antolini, E. Formation of carbon-supported PtM alloys For Low Temperature Fuel Cells: A Review. Materials Chemistry And Physics. **2003** 78, 563-573.
- 11.- Caldeira F. A. Estudo Do Desempenho e Degradação de Catalizadores e Membranas Em Células A Combustível de Eletrólito Polimérico. Tesis, Instituto De Química De São Carlos, USP. **2009**.
- 12.- Steele, B. C. H.; Heinzl, A. Materials for fuel-cell technologies. Nature. **2001**, 414, 345-352.
- 13.- Ramaswamy, N.; Mukerjee, S. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. Advances in Physical Chemistry. **2012**, 17-23.
- 14.- J. Perez, H. V. Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry. **1997**, 179-187.

- 15.- Tarasevich, M. R.; Sadkowsky, E; Yeager. Oxygen Electrochemistry, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry. **1983**,7. 301.
- 16.-Zhang, C. S. a. J. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. In: Zhang (Ed.). PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layer Fundamentals and Applications. **2008**. p.47.
- 17.- Xiong, L.; Manthiram, A. Effect Of Atomic Ordering On The Catalytic Activity Of Carbon Supported PtM (M = Fe, Co, Ni, And Cu) Alloys For Oxygen Reduction In Pemfcs. Journal Of The Electrochemical Society. **2005**, 152,697-703.
- 18.- Xiong, L.; Manthiram, A. Nanostructured Pt-M/C (M = Fe and Co) Catalysts Prepared By A Microemulsion Method For Oxygen Reduction In Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Electrochimica Acta, **2005**, 2323-2329.
- 19.- Koffi, R. C. Synthesis, Characterization And Electrocatalytic Behaviour Of Non-Alloyed Pter Methanol Tolerant Nanoelectrocatalysts For The Oxygen Reduction Reaction (ORR). Electrochimica Acta. **2005**, 50, 4117- 4127.
- 20.-Fievet; Lagier; Figlarz. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Poliyol Process. Materials Research Bulletin. **1989**,14, 5-9.
- 21.- Shoheng, S. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. Science. **2000**, 287, 3-7.
- 22.- Ewing, G. W. Métodos Instrumentais de Análise Química. Ed.Edgard Blucher: Sao Paulo,**1987**.
- 23.- The Soft X-Ray Spectroscopy Beamline At The LNLS: Technical Description And Commissioning Results. Journal Of Synchrotron Radiation, **1999**. 6, 964-972.
- 24.- A 2.3 to 25keV XAS beamline at LNLS. Journal Of Synchrotron Radiation. **2001**, 1040-1046.
- 25.- Mazali, I. O. EXAFS Como Técnica de Caracterização Estrutural de Matérias: Fundamentos Teóricos e Aplicações, Tesis, Laboratório de Química do Estado Sólido, UNICAMP. **1998**.
- 26.- Ciapina, E. G.; Ticianelli, E. A. The Effect Of Electrochemical CO Annealing On Platinum–Cobalt Nanoparticles In Acid Medium And Their Correlation To The Oxygen Reduction Reaction. Electrochimica Acta. **2011**, 172-178.
- 27.- West, A. R. Solid State Chemistry and its Application. 2 ed. John Wiley&Sons: United Kingdom. **2014**.

- 28.- Sangster, A. C. Vegard's Rule And Volumes Of Formation For Impurity Ions. *Journal Of Physics C: Solid State Physics*. **1985**, 18, 1123.
- 29.- Lubarda, V. A. On The Effective Lattice Parameter Of Binary Alloys. *Mechanics Of Materials*. **2003**, 35, 53-68.
- 30.- Denton, A. R.; Ashcroft, N. W. Vegard's law. *Physical Review*. **1991**, 43, 3161-3164.
- 31.- Godoi, D. R. M.; Perez, J.; Villullas, H. M. Effects of Alloyed and Oxide Phases on Methanol Oxidation of Pt–Ru/C Nanocatalysts of the Same Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry*. **2014**, 113, 8518-8525
- 32.- Min, M. Particle Size And Alloying Effects Of Pt-Based Alloy Catalysts For Fuel Cell Applications. *Electrochimica Acta*. **2000**, 45, 4211-4217.
- 33.- Salgado, J. R. C.; Gonzalez, E. R. Correlação Entre A Atividade Catalítica e o Tamanho De Partículas De Pt/C Preparados Por Diferentes Métodos. *Eclética Química*. **2003**, 77-85.
- 34.- Kinoshita, K. Particle Size Effects For Oxygen Reduction On Highly Dispersed Platinum In Acid Electrolytes. *Journal Of The Electrochemical Society*. **1990**, 137, 845-848.
- 35.- Moulder, F. A.; Stikle, W.F. ; Sobol, P. E.; Bombem K.D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy United States of America*. **1992**.
- 36.- Roth, C.; Goetz, M.; Fuess, H. Synthesis And Characterization Of Carbon-Supported Pt-Ru-Wox Catalysts By Spectroscopic And Diffraction Methods. *Journal Of Applied Electrochemistry*. **2001**, 31, 793-798.
- 37.- Antolini, E. Physical And Morphological Characteristics And Electrochemical Behaviour In PEM Fuel Cells Of PtRu/C Catalysts. *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2001**, 5, 131-140.
- 38.- Biesinger, M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies Of Chromium Compounds. *Surface And Interface Analysis*. **2004**, 36, 1550-1563.
- 39.- Shukla, A. K. Carbon-supported Pt-Fe Alloy As A Methanol-Resistant Oxygen-Reduction Catalyst For Direct Methanol Fuel Cells. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. **2004**, 563, 181-190.
- 40.- Mukerjee, S. Role Of Structural And Electronic Properties Of Pt And Pt Alloys On Electrocatalysis Of Oxygen Reduction An In Situ XANES And EXAFS Investigation. *Journal Of The Electrochemical Society*. **1995**, 142, 1409-1422.

- 41.- Toda, T.; Igarashi, H.; Watanabe, M. Enhancement Of The Electrocatalytic O₂ Reduction On Pt–Fe Alloys. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. **1999**, 460, 258-262, 1999.
- 42.- Mukerjee, S.; McBreen, J. Effect Of Particle Size On The Electrocatalysis By Carbon-Supported Pt Electrocatalysts: An In Situ XAS Investigation. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. **1998**, 448, 163-171.
- 43.- Srinivasan, S. Advances In Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell Technology With Low Platinum Loading Electrodes. *Journal Of Power Sources*. **1988**, 22, 359-375.
- 44.- Lowde, D. R.; Williams, J. O.; McNicol, B. D. The Characterisation Of Catalyst Surfaces By Cyclic Voltammetry. *Applications Of Surface Science*. **1978**, 1, 215-240.
- 45.- Woods, R. Hydrogen Adsorption On Platinum, Iridium And Rhodium Electrodes At Reduced Temperatures And The Determination Of Real Surface Area. *Journal Of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry*. **1974**, 49, 217-226.
- 46.- Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *Eletroquímica*. 2da. Ed. USP: Sao Paulo. **2013**, 232.
- 47.- Vidaković, T.; Christov, M.; Sundmacher, K. The Use Of CO Stripping For In Situ Fuel Cell Catalyst Characterization. *Electrochimica Acta*. **2007**, 52, 5606-5613.
- 48.- Gilman, S. A Study Of The Adsorption Of Carbon Monoxide And Oxygen On Platinum. Significance Of The “Polarization Curve”¹. *The Journal Of Physical Chemistry*. **1962**, 66, 2657-2664.
- 49.- Velazquez-Palenzuela, A. Electroactivity Of High Performance Unsupported Pt-Ru Nanoparticles In The Presence Of Hydrogen And Carbon Monoxide. *International Journal Of Hydrogen Energy*. **2010**, 35, 11591-11600.
- 50.- Lopez-Cudero, A. CO Electrooxidation On Carbon Supported Platinum Nanoparticles: Effect Of Aggregation. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*. **2010**, 644, 117-126.
- 51.- Antolini, E. Carbon Supported Pt-Cr Alloys As Oxygen-Reduction Catalysts For Direct Methanol Fuel Cells. *Journal Of Applied Electrochemistry*. **2006**, 36, 355-362.
- 52.- Kinoshita, K. Particle-Size Effects For Oxygen Reduction On Highly Dispersed Platinum In Acid Electrolytes. *Journal Of The Electrochemical Society*. **1990**, 137, 845-848.
- 53.- Taufany, F. Relating Structural Aspects Of Bimetallic Pt₃Cr₁/C Nanoparticles To Their Electrocatalytic Activity, Stability, And Selectivity In The Oxygen Reduction Reaction. *Chemistry-A European Journal*. **2011**, 17, 10724-10735.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. -William Grove inventor de la celda de combustible utilizando hidrógeno y oxígeno para la producción de energía eléctrica.	12
Figura 2. - Celdas de Combustibles de tipo alcalina utilizados en la NASA.	13
Figura 3. - Funcionamiento de una Celda de Combustible empleando hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante.	14
Figura 4. - Representación de una celda de combustible de tipo PEM (<i>Proton Exchange Membran</i>).	18
Figura 5. - Estructura de la membrana de nafion® y la circulación de los protones a través de la membrana de nafion®.....	20
Figura 6. - Representación de la homogeneidad y aglomeración de los catalizadores Pt o aleaciones Pt-M.....	21
Figura 7. - Esquema general de reactividad del oxígeno en disolución ácida, mostrando todos los caminos posibles para la reacción.....	23
Figura 8. - Efecto “Crossover” paso del alcohol del ánodo hacia el cátodo en la celda de combustible de tipo PEM.....	25
Figura 9 . - Curva de polarización de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones.....	27
Figura 10. - Potenciostato del Instituto de Química de Sao Carlos utilizado para las medidas electroquímicas.....	30
Figura 11. - Sistema de un Microscopio Electrónico de Transmisión del Instituto de Química de san Carlos.	36
Figura 12. - Electrodos pintados con los catalizadores respectivos para el ánodo Pt/C y en el cátodo PtCr ₃ /C	38
Figura 13. - Materiales para el armado de la celda de combustible y la celda completamente armada.....	38
Figura 14 – Difractogramas de rayos-X del catalizador Pt ₃ Cr/C sintetizado por el método de poliol y para el comercial Pt ₃ Cr/C y Pt/C ETEK.....	41
Figura 15 – Micrografías electrónicas de transmisión e histogramas para los catalizadores: (a)-(b) Pt ₃ Cr/C –poliol; (c) y (d) PtCr ₃ /C- ETEK comercial	44
Figura 16 – XPS para los catalizadores Pt ₃ Cr/C para Pt 4f e Cr 2p, respectivamente: (a) e (b) método poliol; (c) y (d) comercial ETEK.....	46
Figura 15. - Curvas obtenidas de la sustracción del 1° ciclo do <i>stripping</i> de CO por una línea de base para los catalizadores de Pt ₃ Cr/C: (a) método do poliol y (b) Catalizadores comerciales ETEK. Con una velocidad de 10 mV.s ⁻¹	48

Figura 16 – Curvas de polarización para el catalizador $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK, utilizando membrana de Nafion 115, Cátodo: flujo de oxígeno, ánodo: flujo de hidrógeno, condiciones de operación indicada en la figura.....	49
Figura 17 – Curvas de polarización para los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ (a) ETEK y (b) poliol utilizando membrana de Nafion 115, cátodo: aire en 1 atm y (3atm) a condiciones de operación de la celda como se muestra en la gráfica.	50
Figura 18 – Curva de polarización para los catalizadores (a) $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK poliol utilizando membrana de nafion 115, gas del cátodo: <i>oxígeno</i> (75°C) y en el ánodo: hidrógeno (85°C); temperatura de la celda 70°C	51
Figura 19 – Curva de polarización para los catalizadores (a) $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ ETEK y poliol utilizando membrana de nafion 115, gas del cátodo: <i>aire</i> presurizado (3 atm) y temperatura de todo el sistema 70°C	51
Figura 20 – Comparación de la densidad de potencia máxima obtenidas de las curvas de polarización para los catalizadores utilizando oxígeno o aire en el cátodo.....	52

INDICE DE ABREVIACIONES

PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i> - Celdas de combustible de intercambio de protones
MEA	Conjunto de membrana - electrodo
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cells</i> - Celdas de combustible de ácido fosfórico
AFC	<i>Alkaline fuel cells</i> - Celdas de combustible alcalina
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cells</i> - Celdas de combustible de carbonato fundido
SOFC	<i>Solid oxide fuel cells</i> - Celdas de combustible de óxido sólido
RRO	Reacción de reducción de oxígeno
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> - Espectroscopia de Rayos X por energía dispersiva
DRX	<i>X-ray diffraction</i> - Difracción de Rayos X
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> - Espectroscopía de absorción de Rayos X
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> - Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
TEM	Transmission electron microscopy – Microscopía electrónica de transmisión
LNLS	Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron – Campina
Θ	Ángulo correspondiente a la reflexión de Bragg
Λ	Longitud de onda de la radiación de Rayos X
a_{exp}	Parámetro de red de los materiales
rpm	Rotaciones por minuto
v	Velocidad de barradura
T	Temperatura de la celda
Ev	Electronvoltio
ERH	Electrodo de referencia de hidrógeno

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Tipo de celdas de combustible, uso del electrolito de trabajo, temperatura de operación, aplicaciones, ventajas y desventajas.	16
Tabla 2 – Tipos de catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$ que fueron estudiados en este proyecto.....	39
Tabla 3 – Resultados del EDX, composición atómica, porcentaje total de metal en el catalizador para las diferentes proporciones entre el platino y el cromo en los catalizadores sintetizado y comercial. .	40
Tabla 4 – Tamaño medio de cristal (d), parámetro de red (a_{exp}), distancia interatómica (d_{cfc}) y grado de enlace (X_{Pt-Cr}) para $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$	42
Tabla 5 – Energía de enlace de los componentes $\text{Pt } 4f_{7/2}$ y porcentajes atómicos de cada señal para los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$: sintetizado por el método de poliol y el catalizador comercial ETEK.	47
Tabla 6 – Energía de enlace de los componentes $\text{Cr } 2p_{3/2}$ y porcentajes atómicos de cada señal para los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$: sintetizado por el método de poliol y el catalizador comercial ETEK.....	47
Tabla 7– Comparación de las áreas superficiales de los catalizadores $\text{Pt}_3\text{Cr/C}$, por el método de Stripping.....	49